

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**METODY ANALÝZY RADIKÁLOVĚ ROUBOVANÉHO
POLYPROPYLENU**

ANALYTICAL METHODS OF RADICAL GRAFTED POLYPROPYLENE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Zahálka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1088/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Martin Zahálka**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Metody analýzy radikálově roubovaného polypropylenu

Zadání bakalářské práce:

Teoretická část – rešerše analytických postupů a výběr vhodných metod pro analýzu roubovaného PP.

Experimentální část – charakterizace PP modifikovaného homogenní a heterogenní technikou (např. FT IR, volumetrie, XPS, BET, DSC aj.), porovnání výsledků analytických metod a diskuze případných vlivů a odchylek. 3. Shrnutí výsledků a závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Martin Zahálka
student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá charakterizací a analýzou radikálně roubovaného polypropylenu. Teoretická část se zabývá popisem analytických metod a postupů používaných ke stanovení koncentrace MA v roubovaném PP a metod charakterizace vzniklého materiálu. Byly připraveny vzorky PP-g-MA homogenní a heterogenní technikou roubování. Všechny vzorky s neznámým obsahem MA byly analyzovány volumetrickými metodami pomocí dvou technik titrací. Byla využita kvantitativní analýza infračervenou spektroskopií metodou zeslabeného totálního odrazu (ATR–FT-IR), kde srovnávacím parametrem byl index karbonylu stanovený z absorpčních píků methylenových skupin (1167 cm^{-1}) a karbonylů (1785 cm^{-1}). Jednou z metod stanovení koncentrace MA v modifikovaném PP byla rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Byl stanoven index toku taveniny a diskutován rozsah reakce β -štěpení.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with characterization and analyzes of radical grafted polypropylene. Analytical methods and processes used for determination of concentration of MA in grafted PP and characterization of prepared material were summarized in theoretical part. PP-g-MA samples were prepared by the homogeneous and heterogeneous technique. All the samples with unknown content of MA were analyzed by two volumetric methods. Quantitative analysis by attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR–FTIR) was used. Carbonyl index was determined based on peaks of methylene (1167 cm^{-1}) and carbonyl (1785 cm^{-1}) groups. X-ray photoelectron spectroscopy was one of the methods used to determine concentration of MA in modified PP. Melt flow index was determined and range of β -scission was discussed.

KLÍČOVÁ SLOVA

roubování, maleinanhydrid, polypropylen, analýzy PP-g-MA

KEY WORDS

grafting, maleic anhydride, polypropylene, PP-g-MA analysis

ZAHÁLKA, M., *Metody analýzy radikálově roubovaného polypropylenu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce panu Mgr. Františku Kučerovi, Ph. D. za poskytnutí cenných informací a věnovaný čas. Dále bych rád poděkoval Pavlíně Holzerové a Janě Čížkové za pomoc při laboratorní práci a přístup do laboratoře a všem, kteří mě podporovali při vypracování bakalářské práce

OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Radikálové roubování polypropylenu	8
2.2. Analýza karboxylových skupin modifikovaného polypropylenu	10
2.2.1. Volumetrické metody stanovení karboxylových skupin	10
2.2.2. Stanovení koncentrace maleinanhydridu pomocí FT-IR spektroskopie.....	13
2.2.3. Stanovení koncentrace anhydridových skupin pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS).....	16
2.2.4. Identifikace struktury pomocí nukleární magnetické rezonance ^{13}C	17
2.3. Určení ostatních vlastností roubovaného polypropylenu	17
2.3.1. Stanovení indexu toku taveniny	17
2.3.2. Stanovení bodu tání, teploty skelného přechodu pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie.....	18
3. Cíl práce	20
4. Experimentální část.....	21
4.1. Použité chemikálie	21
4.2. Použité přístroje a software.....	22
4.3. Metody radikálového roubování PP	22
4.3.1. Příprava homogenně roubovaných vzorků PP-g-MA v mixéru Brabender.....	22
4.3.2. Příprava heterogenně roubovaných vzorků PP-g-MA ve fluidním reaktoru.....	22
4.3.3. Přechištění vzorků PP-g-MA.....	23
4.4. Příprava tenkých fólií pro XPS.....	23
4.5. Metody stanovení koncentrace karboxylových skupin v roubovaném PP	23
4.5.1. Volumetrické stanovení koncentrace MA pomocí acidobazické titrace	23
4.5.2. Ověření správnosti postupu acidobazické titrace	24
4.5.3. Infračervená spektroskopie metoda zeslabeného totálního odrazu (ATR-FTIR).....	24
4.5.4. Sestrojení kalibrační křivky pro kvantitativní analýzu PP-g-MA pomocí FT-IR spektroskopie.....	25
4.5.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS).....	25
4.6. Metody charakterizace polymeru.....	25
4.6.1. Stanovení indexu toku taveniny (MFI).....	25
5. Výsledky a diskuze	26
5.1. Stanovení koncentrace karboxylových skupin volumetrickou titrací	26

5.2.	Stanovení koncentrace MA pomocí FT-IR spektroskopie metodou ATR	28
5.3.	Stanovení koncentrace polárního monomeru pomocí XPS.....	33
5.4.	Index toku taveniny (MFI)	35
6.	Závěr.....	36
7.	Literatura.....	37
8.	Seznam symbolů a zkratk	40
9.	Přílohy	41

1. ÚVOD

V současné době je možné se v praxi setkat s širokým využitím polymerních materiálů a je zde snaha rozšířit paletu použitelnosti velkoobjemově vyráběných polymerů. Pomocí navázání polárních monomerů kovalentní vazbou do nepolárních polymerů tzv. roubováním se změní vlastnosti polyolefinů a rozšíří se využitelnost. Roubovat je možné polyetylen, polypropylen, polystyren, aj. Polymeranalogickými reakcemi se nemění jenom struktura původního polymeru, ale také se ovlivní tokové a ostatní vlastnosti původně nepolárních polyolefinů. Nejčastěji používanými monomery k modifikaci termoplastů jsou deriváty (estery nebo anhydridy) kyseliny maleinové, itakonové fumarové, jantarové.

Výrobci modifikovaných polymerů v materiálových listech neuvádí přesnou koncentraci navázaných polárních molekul (viz příloha 1). Konverze monomerů roubovaných na polymerní řetězec není úplná, proto se dnešní výzkum zaměřuje na zvyšování konverze monomeru a je nutné znát strukturu radikálově modifikovaných termoplastů a provádět přesné analýzy roubovaných materiálů.

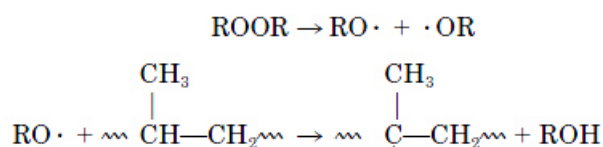
Bakalářská práce se zabývá analýzou karboxylových skupin modifikovaného polypropylenu homogenním a heterogenním roubováním. Cílem bylo porovnání dostupných analytických metod pro stanovení koncentrace MA v modifikovaném PP, který byl připraven modifikací homogenní a heterogenní technikou. Vybrat moderní metody analýzy (ATR–FTIR, XPS) a zjistit zda jsou vhodné pro kvantitativní analýzu MA

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Radikálové roubování polypropylenu

Z technologického hlediska je možné roubování rozdělit na heterogenní a homogenní. Homogenní způsob přípravy modifikovaného materiálu se provádí v mixéru či extrudéru za zvýšené teploty a intenzivního míchání taveniny. Heterogenní roubování může probíhat v suspenzi a na fluidním loži ve fázi pevná látka – kapalina nebo pevná látka – plyn. Na polypropylenový prášek je roubován polární monomer při nižší teplotě. V obou případech se jako iniciátory polymerace využívají organické peroxidy (viz tabulka 1) a polymerace probíhá radikálovým mechanismem. Při roubování radikálovým mechanismem dochází vedle hlavní reakce roubování monomeru na makroradikál PP k vedlejším reakcím β -štěpení, kdy dochází k rozpadu polymerního řetězce na dva kratší fragmenty PP řetězce v místě ataku radikálu (viz obr. 2) [15].

Při iniciaci reaguje radikál, vzniklý rozkladem organických peroxidů, s makromolekulou polymeru za vzniku makroradikálu viz obr. 1 [22, 23].

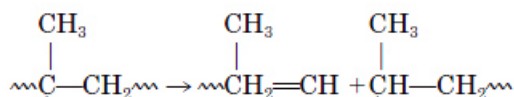


Obrázek 1: Schéma rozkladu iniciátoru a vznik makroradikálu [22, 23]

Tabulka 1: Přehled organických peroxidů používaných k iniciaci radikálového roubování

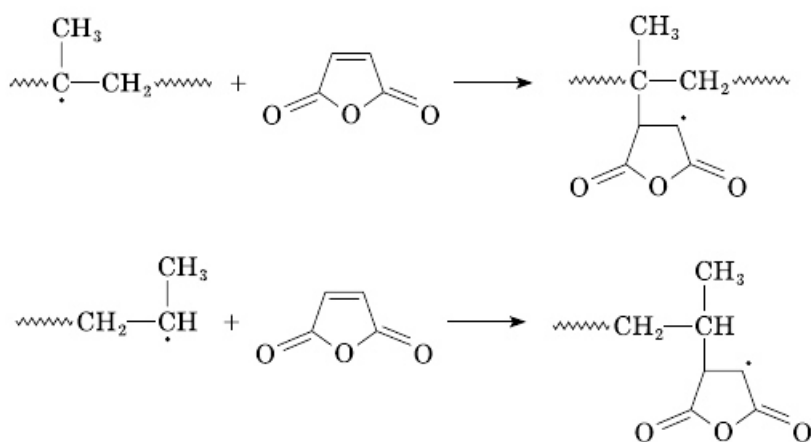
peroxid	Struktura	Poločas rozpadu $\tau_{1/2}$	
		$T_{10\text{ h}}$ [°C]	$T_{1\text{ h}}$ [°C]
2,5-dimethyl-2,5-bis(tert-buthylperoxy)hexan Luperox 101		120	140
Dibenzoyl peroxid (DBP) Luperox A98		73	92
Dikumylperoxid (DCP) Luperox 801		124	144
1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyklohexan Luperox 231		85	105

Před vlastním naroubování maleinanhydridu dochází ve směsi k β -štěpení (viz obr. 2). Dochází ke štěpení na terciárním radikálu polymerního řetězce v místě ataku radikálu vlivem zvýšené teploty a zvýšeného smykového napětí při míchání taveniny. Vlivem β -štěpení vznikají sekundární makroradikály, které následně reagují s maleinanhydridem (viz obr. 3). Reakce β -štěpení je konkurenční reakcí k roubování. Rozsah reakce β -štěpení závisí na poměru monomer:iniciátor použitého k roubování. Přidáním vyššího množství iniciátoru než polárního monomeru do reakční směsi dochází více k β -štěpení vlivem zvýšené koncentrace volných radikálů, a tím bude docházet ke snížení molekulové hmotnosti produktu [22, 23].



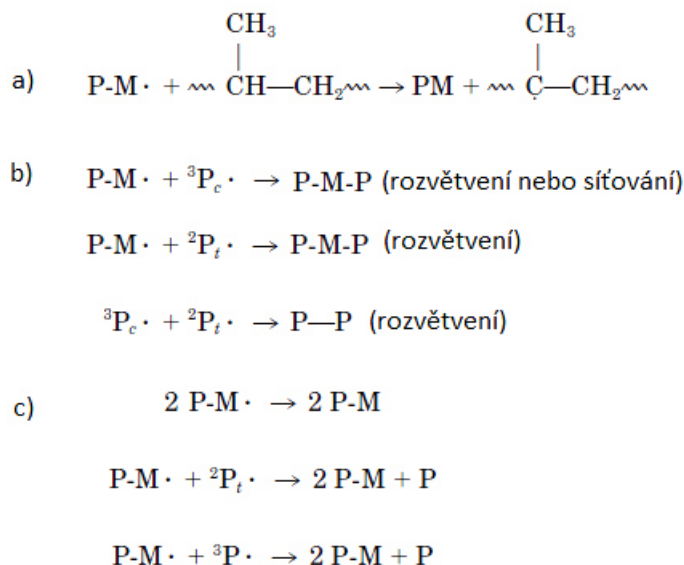
Obrázek 2: Schéma β -štěpení na terciárním radikálu polypropylenu [22, 23]

Vlastní roubovací reakce může probíhat na terciárních nebo sekundárních makroradikálech polypropylenového řetězce. Reakcí PP makroradikálu s maleinanhydridem dochází k rozštěpení dvojné vazby maleinanhydridu a jeho navázání na řetězec za vzniku radikálu na uhlíku maleinanhydridu viz obr. 3 [22, 23].



Obrázek 3: Schéma roubování maleinanhydridu na řetězec polypropylenu [22, 23]

Posledním krokem je terminace neboli zánik aktivních center. Existují tři způsoby zániku aktivních center: přenosem, disproportionací nebo rekombinací viz obr. 4, kde $^2P_t\cdot$ je sekundární radikál, 3P_c je terciární radikál na polypropylenovém řetězci [22, 23].



Obrázek 4: Schéma terminačních reakcí a) přenosem, b) rekombinací, c) disproportionací [upraveno 22, 23]

2.2. Analýza karboxylových skupin modifikovaného polypropylenů

2.2.1. Volumetrické metody stanovení karboxylových skupin

Mezi volumetrická stanovení patří acidobazické titrace, které se dále rozdělují na alkalimetrii a acidimetrii. Titrace se používají ke stanovení obsahu H_3O^+ iontů pomocí titračního činidla. Nejpoužívanější metodou ke stanovení karboxylových skupin na modifikovaném PP je alkalimetrie. Titračním činidlem je roztok silné báze v roztoku organického rozpouštědla, které s těmito skupinami kvantitativně reaguje. Ze spotřeby titračního činidla je možné poté vypočítat koncentraci polárního monomeru. Báze využívané k titracím jsou např. KOH, NaOH, tetrabutylamonium hydroxid (TBAOH), butanolát draselný, etanolát draselný nebo benzyltrimetylamonium hydroxid. Postupy se liší použitím různých indikátorů, které jsou uvedeny v tabulce 2 [29].

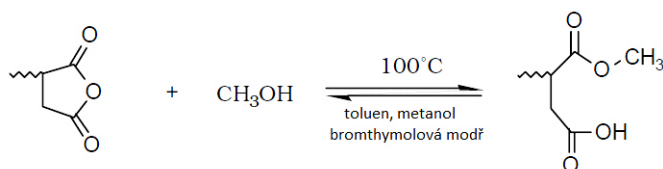
Tabulka 2: Příklady nepoužívanějších indikátorů s uvedením barevné změny a pH přechodu

indikátor	pH přechod	Zbarvení v kyselém prostředí	Zbarvení v zásaditém prostředí
Bromthymolová modř	6,0 – 7,6	Žlutá	Modrá
Kresolová červeně	7,2 – 8,3	Červená	Žlutá
Thymolová modř	7,8 – 9,5	Žlutá	Modrá
Fenolftalein	8,2 – 10,0	Bezbarvá	Fialová

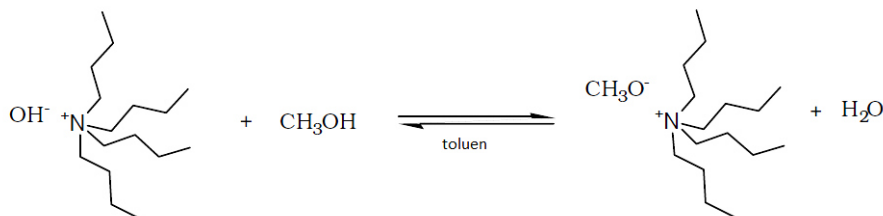
Jelikož konverze monomeru není 100%, zůstává nezreagovaný maleinanhidrid (MA) ve vzniklém materiálu a je proto nutné ho přecistit např. sublimací nenávaného MA ve vakuové sušárně, přesrážením roztoku do acetonu nebo Soxhlet extrakce acetonem.

S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli zkoumali vliv různých metod přečištění na výslednou koncentraci maleinanhydridu navázaného na polymerním řetězci. Připravený maleovaný polypropylen přečistili třemi metodami: rozpuštěním v xylenu a přesrážením do acetonu, Soxhlet extrakce v acetonu po dobu 7,5 h a 12 h, umístěním vzorku do vakuové sušárny na dobu 6 h a 12 h. Pomocí FTIR spektroskopie stanovili koncentraci navázaného maleinanhydridu. Nejnížší chybu výsledné koncentrace získali u vzorku přečištěného pomocí Soxhlet extrakce s acetonem po dobu 7,5 h a nejvyšší odchylka byla zjištěna u vzorku přečištěného ve vakuové sušárně po dobu 12 h [7].

M. Sclavons a kol. využili k přečištění roubovaného PP pomocí MA vakuovou sušárnu, kde vzorek ponechali po dobu 24h při teplotě 110 °C a došlo k sublimaci nezreagovaného MA. Horký roztok polymeru titrovali roztokem TBAOH v metanolu na indikátor bromthymolovou modř (pH přechod 6,0–7,6) dokud barevný přechod nebyl stálý. Dále se věnovali objasnění mechanismu reakce titračního činidla s maleinanhydridovými skupinami pomocí FTIR spektroskopie (Obr. 3 – Obr. 8). Podle autorů je reakce PP-g-MA s TBAOH (Obr. 8) nepravděpodobná [1]. Autoři používají stejný způsob titrace v jiné práci [9].

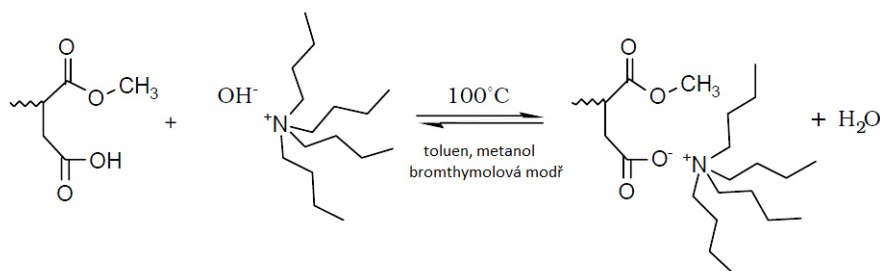


Obrázek 5: Schéma esterifikace metanolu na MA naroubovaném na řetězci polypropylenu [upraveno 1]

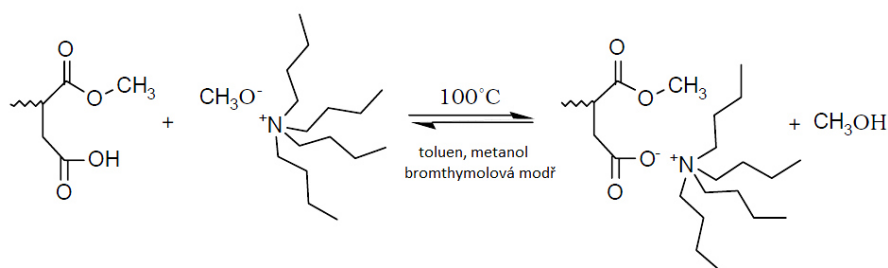


Obrázek 6: Schéma reakce TBAOH s metanolem [upraveno 1]

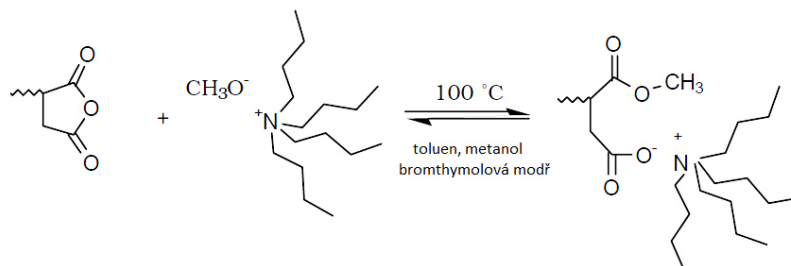
V důsledku reakcí (obr. 2, obr. 3) při titracích dochází ke vzniku čtyř struktur (obr. 4 – obr. 8).



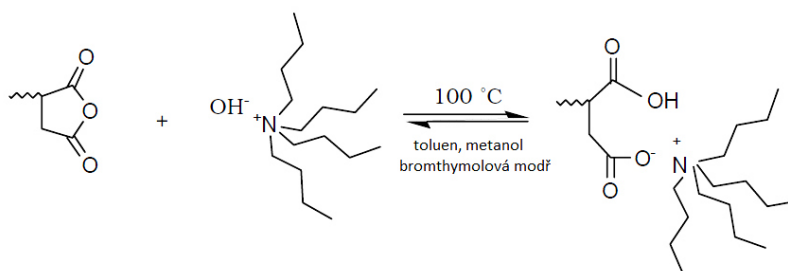
Obrázek 7: Schéma reakce TBAOH a metylesteru kyseliny maleinové na PP řetězci [upraveno 1]



Obrázek 8: Schéma reakce tetrabutylamonium metanolátu a metylesteru kyseliny maleinové na PP řetězci [upraveno 1]



Obrázek 9: Schéma reakce PP-g-MA s tetrabutylamonium metanolátem [upraveno 1]



Obrázek 10: Schéma reakce PP-g-MA s TBAOH [upraveno 1]

M. Sclavons a kol. v další práci přečistili vzorek PP-g-MA přesrážením horkého roztoku polymeru do acetonu. Produkt promyli dalším acetonem a metanolem a sušili ve vakuové sušárně po dobu 100 h při teplotě 120 °C. Horký roztok přečištěného polymeru titrovali roztokem KOH v metanolu a benzylalkoholu na indikátor fenolftalein (FF). Z bezbarvého roztoku do slabě fialového zbarvení (pH přechod 8,2–10,0) dokud barevný přechod nezůstal stálý po dobu jedné min [3]. Stejný postup titrace využili O. Grigoryova a J. Karger-Kocsis při stanovení koncentrace naroubovaného MA na etylen–propylen–dien terpolymer (EPDM) [11].

Y. Güldogan a kol. titrovali horký roztok rozpuštěného modifikovaného PP maleinanhydridem přímou titrací metanolickým roztokem KOH na indikátor thymolovou modř ze žlutého do tmavě modrého zbarvení (pH přechod 7,8–9,5), dokud barevný přechod nebyl stálý. Počet maleinanhydridových jednotek vypočítali podle rovnice 1:

$$\% \text{ CG} = \frac{M \cdot c \cdot V}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (1)$$

kde M je molární hmotnost MA, c [mol/dm³] je molární koncentrace, V [cm³] je spotřeba KOH, m je hmotnost roubovaného polymeru [g] [2]. Stejný postup využili A. Oromiehie, H. Ebadi-Dehaghani a S. Mirbagheri při stanovení procentuální koncentrace MA na PP řetězci [10].

N. G. Gaylord, M. K. Mishra využili ke stanovení procentuální koncentrace naroubovaných polárních monomerů přímou titrací. Titrovali horký roztok polymeru etanolickým roztokem KOH na thymolovou modř ze žlutého do tmavě modrého zbarvení (pH přechod 7,8 – 9,5), když byl barevný přechod stálý, tak roztok zpětně titrovali isopropanolickým roztokem HCl zpět do žlutého zbarvení. Množství naroubovaných polárních monomerů vypočítali podle rovnice 2:

$$\% \text{ CG} = \frac{(V_{\text{KOH}} \cdot c_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}) \cdot M_{\text{MA}}}{m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (2)$$

kde % CG je procentuální koncentrace naroubovaného MA, V_{KOH} [cm³] je přebytek KOH, c_{KOH} [mol/dm³] je koncentrace KOH, V_{HCl} [cm³] je spotřeba isopropanolického roztoku HCl, c_{HCl} [mol/dm³] je koncentrace isopropanolického roztoku HCl, m [g] je hmotnost vzorku, M_{MA} [g/mol] je molární hmotnost maleinanhydridu [6]. Podobným způsobem postupovali jiní autoři v dalších pracích [7, 8, 12].

D. Shi a kol. rozpustili připravený vzorek roubovaného PP maleinanhydridem v horkém xylenu a poté přidali přebytek 0,05M KOH v metanolu. Vzniklou směs zpětně titrovali roztokem trichloroctové kyseliny v xylenu na indikátor kresolová červeň ze žlutě zbarveného roztoku do červeného zbarvení (pH přechod 7,2–8,3). Počet naroubovaných jednotek MA vypočítali podle rovnice 3:

$$\% \text{ CG} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{MA}}}{2 \cdot m \cdot 1000} \cdot 100, \quad (3)$$

kde % CG je procentuální koncentrace naroubovaného MA, V_0 [cm³] je spotřeba KOH na slepý vzorek, V_1 [cm³] je spotřeba KOH na připravený vzorek PP-g-MA, c_{KOH} [mol/dm³] je koncentrace KOH, m [g] je hmotnost vzorku, M_{MA} [g/mol] je molární hmotnost maleinanhydridu [4].

J. Lou, Z. Lou, Y. Li využili ke stanovení počtu navázaných karboxylových skupin zpětnou titrací. Vzorek PP-g-MA rozpustili v horkém xylenu a přidali přebytek ethanolického roztoku KOH. Směs byla zahřívána pod zpětným chladičem 2 h a horký roztok byl titrován isopropanolickým roztokem HCl. Procentuální koncentraci karboxylových jednotek vypočítali podle rovnice 4:

$$\% \text{ CG} = \frac{(10 \cdot c_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}) \cdot M_{\text{MA}}}{2 \cdot m \cdot 1000} \cdot 100 \quad (4)$$

kde % CG je procentuální koncentrace naroubovaného MA, 10 [cm³] je přebytek KOH, c_{KOH} [mol/dm³] je koncentrace KOH, V_{HCl} [cm³] je spotřeba isopropanolického roztoku HCl, c_{HCl} [mol/dm³] je koncentrace isopropanolického HCl, m [g] je hmotnost vzorku, M_{MA} [g/mol] je molární hmotnost maleinanhydridu [5].

2.2.2. Stanovení koncentrace maleinanhydridu pomocí FT-IR spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická metoda určená pro identifikaci a charakterizaci struktury organických sloučenin. Podstatou infračervené spektroskopie je pohlcení infračerveného záření analyzovaným materiálem. Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlností 12500–20 cm⁻¹. Oblast IČ spektra je možné podle vlností rozdělit na blízkou NIR (*near infrared* 12500–4000 cm⁻¹), střední MIR (*middle infrared* 4000–200 cm⁻¹) a vzdálenou FIR (*far infrared* 200–20 cm⁻¹). Nejčastěji využívanou oblastí je střední MIR oblast, ve které pracuje většina přístrojů [27, 13].

Při průchodu infračerveného záření analyzovaným vzorkem dochází ke změně rotačně vibračních stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem je grafické znázornění závislosti absorpce A nebo transmitance T na vlnótu v cm^{-1} [27, 13].

Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodná k identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}$, aj.). Nejčastěji sledované vlnóty skupin při studiu naroubovaných polárních monomerů na termoplast jsou uvedeny v tabulce 3. Pomocí FTIR spektroskopie je možné získat kvalitativní důkaz naroubování polárního monomeru na polymer i kvantitativní informaci o koncentraci zastoupeného polárního monomeru. Kvalitativní důkaz naroubovaného polárního monomeru lze vidět v IČ spektru. Každá skupina má charakteristický absorpční pás. Kvantitativní informaci o koncentraci navázaného polárního monomeru poskytuje plocha pod píkem charakteristického vlnótu [27, 13].

Tabulka 3: Vlnóčet a intenzita píků stretching vibrací $\text{C}=\text{O}$ skupin dikarboxylových kyselin a jejich anhydridů

Charakteristické skupiny	Intenzita píku	Vlnóčet píků [cm^{-1}]
Nasycené dikarboxylové kyseliny	Silná	1740–1700
Nenasycené dikarboxylové kyseliny	Silná	1700–1685
Nasycené anhydridy s pětičlenným kruhem	Silná	1870–1820; 1800–1775
Nenasycené anhydridy s pětičlenným kruhem	Silná	1860–1850; 1780–1760

Wulin Q. a kol. připravili v planetovém kulovém mlýnu jemný prášek modifikovaného polypropylenu maleinanhydridem. Autoři roubovali MA na PP řetězec při nízké teplotě. Pomocí infračervené spektroskopie získali IČ spektra čistého PP a PP-g-MA. U spektra modifikovaného PP se objevil pás při vlnótu 1786 cm^{-1} a 1863 cm^{-1} . Pík při vlnótu 1786 cm^{-1} odpovídá symetrickým stretching vibracím karbonylových skupin MA, pík při vlnótu 1863 cm^{-1} je charakteristický pro asymetrické stretching vibrace karbonylových skupin MA [20].

S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli využili infračervenou spektroskopii ke stanovení procentuální koncentrace navázaného MA na PP řetězec. Využili pík při vlnótu 1790 cm^{-1} , který je charakteristický pro karbonylové skupiny cyklických anhydridů a pík při vlnótu 1167 cm^{-1} , charakteristický pro metylové skupiny, které jsou úměrné množství PP (viz rovnice 5). Koncentraci navázaného MA vyhodnotili pomocí indexu karbonylu (CI), který pak dosadili do rovnice kalibrační křivky.

$$\text{CI} = \frac{A_{1790}}{A_{1167}}, \quad (5)$$

kde A_{1790} je hodnota získaná integrací plochy píku při vlnótu 1790 cm^{-1} , A_{1167} je hodnota získaná integrací plochy píku při vlnótu 1167 cm^{-1} , CI index karbonylu [18]. Stejný postup použili P. A. R. Munoz, S. H. P. Bettini, kteří ke stanovení koncentrace navázaného MA využili FTIR spektroskopii. Integrací ploch pod píky 1792 cm^{-1} a 1167 cm^{-1} získali index karbonylu (CI). Dosazením do rovnice kalibrační křivky získali koncentraci navázaného MA ve vzorku [19].

Zhang L. a kol. připravili modifikovaný PP pomocí maleinanhydridu a maleinanhydridu/vinylacetátu (PP-g-MA/VAc). Zveřejnili infračervená spektra čistého PP, PP-g-MA, PP-g-MAH/VAc. Na IČ spektrech modifikovaných vzorků se objevili absorpční pásy při vlnótech 1860 a 1780 cm^{-1} , který jsou charakteristické pro karbonylové skupiny maleinanhydridu. U vzorku PP-g-MAH/VAc se objevil absorpční pás mezi 1720 – 1745 cm^{-1} , který je charakteristický pro vibrace esterové skupiny vinylacetátu. Ke stanovení koncentrace navázaných polárních monomerů

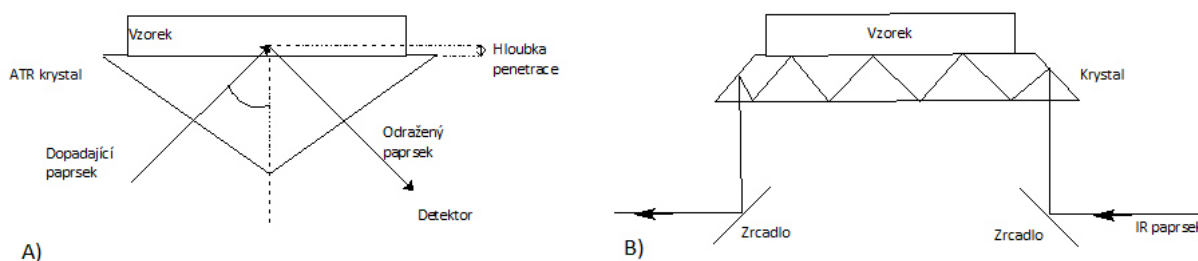
byla vytvořena kalibrační křivka se známým obsahem maleinanhydridu. Index karbonylu vypočítali podle rovnice 6:

$$CI = \frac{A_{1860}}{A_{810}}, \quad (6)$$

který byl dosazen do rovnice kalibrační křivky a byla vypočítána koncentrace navázaného polárního monomeru [21].

Metoda zeslabeného totálního odrazu FT-IR ATR (attenuated total reflectance)

Metoda ATR je založena na principu odrazu infračerveného svazku záření na fázovém rozhraní krystalu a vzorku. Vzorek musí být s krystalem v těsné blízkosti. Zvolený krystal musí mít vysoký index lomu a musí být propustný pro infračervené záření v oblasti potřebné vlnové délky (viz tabulka 4). Záření je do krystalu přivedeno soustavou zrcadel tak, aby byl paprsek totálně odražen. Vzorek část záření o určité frekvenci absorbuje a paprsek bude v odrazu oslaben o energii absorbovanou vzorkem. Hloubka penetrace paprsku do měřeného vzorku závisí na vlnové délce záření a indexu lomu krystalu a vzorku. Ze závislosti hloubky penetrace na vlnové délce plyne, že intenzity pásů v ATR spektru klesají s rostoucím vlnočtem ve srovnání s transmisním spektrem téhož vzorku, proto je nutné provést ATR korekci. Podle tvaru krystalu a geometrie paprsku jím procházejícího jsou rozlišovány jednodrazové a víceodrazové ATR krystaly (obr. 11) [16].



Obrázek 11: A) Totální odraz ATR hranol - vzorek B) Víceodrazový ATR krystal

Tabulka 4: Přehled a charakteristiky používaných krystalů v metodě ATR [28]

Materiál	Použitelný vlnočet [cm^{-1}]	Index lomu	Hloubka penetrace pro 45° a 1000 cm^{-1} [μm]
Germanium	5 000–600	4,01	0,65
ZnSe	20 000–500	2,43	1,66
Technický diamant	45 000–10	2,40	1,66
Křemík	10 000–100	3,42	0,81

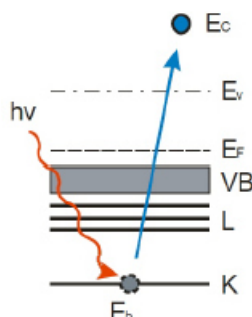
FT-IR spektroskopie s technikou ATR je moderní technika vhodná pro silně absorbující kapalné a viskozní vzorky, pasty, gely, polymerní vrstvy i práškové vzorky. Metoda ATR se volí tehdy, když se zajímáme o povrch studovaného materiálu. Výhodou FT-IR spektroskopie technikou ATR je snadná příprava vzorku k měření.

2.2.3. Stanovení koncentrace anhydridových skupin pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS)

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) je metoda využívající se k chemické analýze povrchů materiálů. Poskytuje informace o chemickém stavu a koncentraci jednotlivých prvků [27]. Metoda XPS je založena na procesu fotoelektronové emise viz obr. 12. Vzorek je ozářen rentgenovým zářením o energii $h \cdot \nu$. Při ozáření dochází k emisi tzv. fotoelektronu. Vztah mezi kinetickou energií E_c emitovaného elektronu a jeho původní vazebnou energií E_b v pevné látce je dán následujícím vztahem:

$$E_c = h \cdot \nu - E_b - \phi, \quad (7)$$

kde ϕ je výstupní práce spektrometru používaného pro měření. rovnice 7 je základním vztahem pro vyhodnocení fotoelektronových spekter [17, 26, 27].



Obrázek 12: Fotoelektronové procesy emise elektronů. E_v hladina vakua, E_F Fermiho energie, VB valenční pás, L, K vnitřní hladiny, E_c kinetická energie [17].

Pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie je možné získat kvalitativní i kvantitativní informaci o složení materiálu. Z polohy píku a následným srovnáním spektra s tabulkami nebo atlasem spekter je možné zjistit kvalitativní informaci o složení. Kvantitativní informaci o koncentraci navázaného monomeru ve vzorku je možné získat z výšky píku nebo častěji z plochy pod píkem. Každý uhlík v materiálu má svoji charakteristickou vazebnou energii viz tabulka 5 [17, 26, 27]. Tyto informace však nemusejí vždy poskytovat požadovaný výsledek, protože může docházet k překryvu jednotlivých píků a tím částečnému znemožnění kvantitativní analýzy.

Tabulka 5: Vazebné energie různých oxidačních stavů uhlíku [26]

Vazba	Vazebná energie [eV]
C-C/C-H	$285,0 \pm 0,4$
C-O	$285,6 \pm 0,4$
C=O/O-C-O	$288,0 \pm 0,4$
O-C=O	$289,5 \pm 0,4$

Naskar K. A. a kol. využili rentgenovou fotoelektronovou spektroskopii ke stanovení koncentrace navázaného maleinanhydridu na prášek z recyklovaných pneumatik (GTR – ground tyre rubber). V XPS spektru našli dva druhy píků C_{1s} a O_{1s} . Ve spektru maleovaného GTR se objevili tři C_{1s} píky vazebné energie 284,3 eV, který je největší a charakteristický pro uhlík hlavního řetězce, druhý pík vazebné energie 285,8 eV je charakteristický pro C-O skupiny a třetí pík při hodnotě vazebné energie 287,9 eV je způsoben přítomností skupin obsahující kyslík, anhydridových skupin nebo C=O skupin v karboxylových kyselinách. V C_{1s} spektru GTR se objevili jen první dva píky. Ve spektru jsou také

vidět dva O_{1s} píky vazebné energie 531,8 eV charakteristický pro kyslík v ketonu a pík u energie 533,2 eV způsobený přítomností kyslíku v maleinanhydridu. Ve spektru GTR se objevil pouze první O_{1s} pík. Pomocí ploch pod píky byl vypočítán kvantitativní obsah kyslíku a uhlíku ve zkoumaném vzorku [25].

2.2.4. Identifikace struktury pomocí nukleární magnetické rezonance ^{13}C

Nukleární magnetická rezonance (NMR) slouží k identifikaci a strukturní analýze organických látek. Principem NMR je absorpce vysokofrekvenčního záření atomy. Vysokofrekvenční záření mohou absorbovat pouze atomy, které mají lichý počet protonů nebo nukleonů, a tak vykazují v silném magnetickém poli magnetický moment. Jako nejvýznamnější se jeví jádra se spinovým kvantovým číslem $1/2$ [13].

Při vložení vzorku ve skleněné kyvetě do silného elektromagnetického pole a je ozařován vysokofrekvenčním zářením dochází změně jaderného spinu a k přechodu na vyšší energetickou hladinu. Návrat z vyšší na nižší energetickou hladinu se nazývá relaxační proces a je při něm uvolňována energie, která je registrována a Fourierovou transformací převedena na spektrum [13].

S. H. P. Bettini, J. A. M. Agnelli pomocí nukleární magnetické rezonance ^{13}C popsali mechanismus roubování maleinanhydridu na polypropylenový řetězec viz kapitola 2.1. Analýzu prováděli na vzorcích v pevném stavu. Podmínky analýzy byly nastaveny na 1 ms kontaktní čas pro kříženou polarizaci, 3 kHz spinové frekvence, 40 000 skenů a 1,5 s čas měření jednoho skenu. K NMR analýze si vybrali dva vzorky, první vzorek měl nejvyšší stupeň naroubování maleinanhydridu na PP a druhý srovnávací vzorek. U PP-g-MA vzorku se objevil signál v oblasti 175 ppm, který je charakteristický pro karbonylové skupiny anhydridů [22].

2.3. Určení ostatních vlastností roubovaného polypropylenu

2.3.1. Stanovení indexu toku taveniny

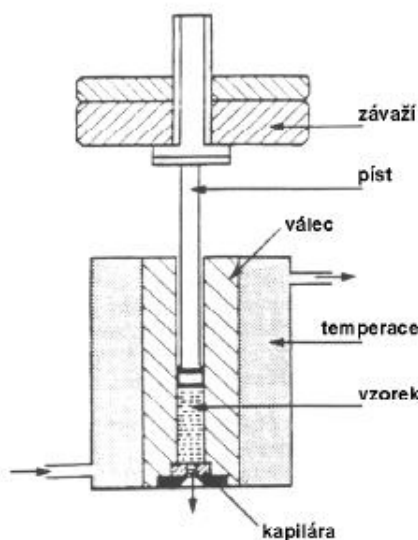
Index toku taveniny je definovaný jako množství materiálu, které proteče definovanou kapilárou při určitém tlaku a teplotě za 10 minut. Index toku taveniny je možný rozdělit na hmotnostní a objemový. Hmotnostní index toku taveniny (MFI) se vypočítá podle rovnice 8, objemový index toku taveniny (MVR) se vypočítá podle rovnice 9 [30].

$$MFI [g/10 \text{ min}] = \frac{m \cdot 600}{t}, \quad (8)$$

$$MVR [cm^3/10 \text{ min}] = \frac{V \cdot 600}{t}, \quad (9)$$

kde m je průměrná hmotnost struny, V je průměrný objem taveniny, t je časový interval odřezávání struny nebo interval měření objemu kapaliny.

Index toku se stanovuje na výtokovém viskozimetru (viz obr. 13), který je speciálním typem kapilárního viskozimetru. Tryska viskozimetru je krátká kapilára s definovanými rozměry. Na taveninu v kapiláře působí tlak, který je vytvářen přidáním závaží na píst. Hmotnost závaží a teplota vyhřívání viskozimetru je definována normou ČSN EN ISO 1133.



Obrázek 13: Náčrt výtokového viskozimetru pro stanovení indexu toku taveniny

Pomocí indexu toku je možné pozorovat degradaci polymerů při roubování, protože index toku taveniny souvisí s délkou řetězců (molekulovou hmotností polymeru). Čím více bude docházet k degradaci polymeru a snižování molekulové hmotnosti, tím vyšší bude index toku taveniny. Index toku taveniny je velmi rozšířený v polymerní průmyslové praxi jako rychlá a jednoduchá metoda kontroly kvality vstupních surovin nebo produktů [30].

2.3.2. Stanovení bodu tání, teploty skelného přechodu pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie

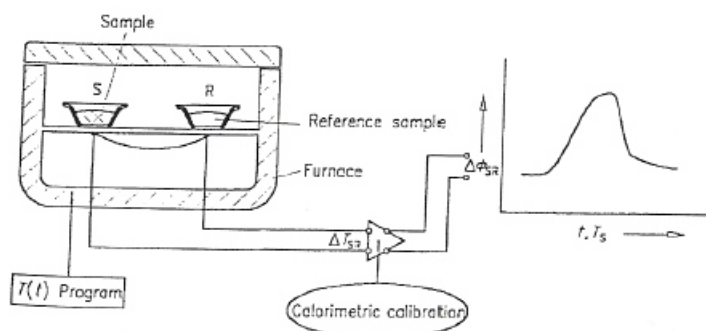
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je jednou z metod termické analýzy, založena na pozorování změn fyzikálních a chemických vlastností látek při ohřevu a chlazení. Principem DSC jsou dva termostaty. Jeden obsahuje misku s analyzovaným vzorkem a druhý obsahuje prázdnou misku, která je miskou referenční. Obě misky jsou zahřívány, a pokud se ve vzorku nedějí žádné změny, tak mají misky stejnou teplotu. Když dojde k nějakým změnám (tání, tuhnutí, sublimace, skelný přechod atd.) a vzorek teplo spotřebovává (endotermické změny – tání, var, sublimace, některé rozkladné reakce, redukce, fázové přechody) nebo uvolňuje (exotermické přechody – krystalizace, oxidace) jsou narušeny rovnovážné podmínky mezi vzorkem a referencí. Změny a nerovnováhy ve vzorcích je možné pozorovat na DSC záznamu. Všechny DSC přístroje musí být kalibrovány podle normy, v ČR nejčastěji DIN 51 007, NFT 51–507, ISO 1135–3 [24].

Na semikrystalických polymerech dochází se zvýšením konverze polárního monomeru ke snižování krystalinity. Kvůli navázanému polárnímu monomeru a snížení M_w se řetězce nemohou skládat do lamel.

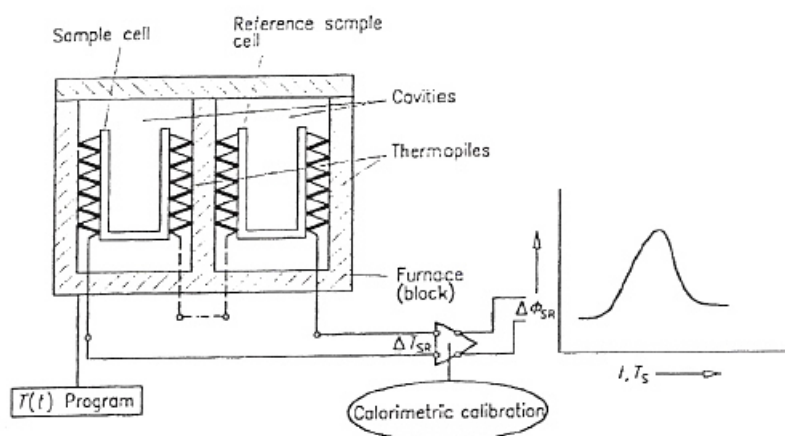
Diferenciální skenovací kalorimetrie existuje ve dvou základních typech provedení:

1. DSC s tepelným tokem (heat-flux DSC)
2. DSC s výkonovou kompenzací (power-compensation DSC)

U metody DSC s tepelným tokem měří přístroj rozdíl teplot mezi zkoumaným vzorkem a referenční látkou. Používají se dva typy přístrojů, konkrétně diskový (obr. 14) a kelímkový typ (obr. 15).

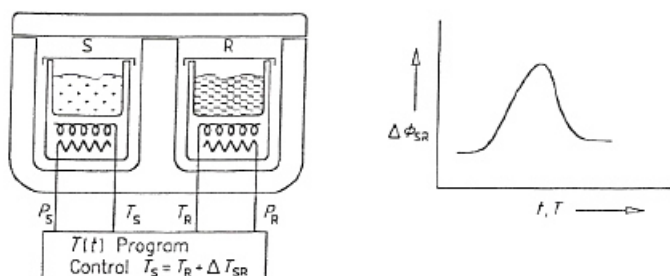


Obrázek 14: Diskový typ DSC [24]



Obrázek 15: Kelímkový typ DSC [24]

U metody DSC s výkonovou kompenzací (obr. 16) jsou použity dva samostatné ohřívače a obě misky jsou monitorovány individuálně. Pokud ve vzorku proběhne fyzikální nebo chemická změna, vzorek buď spotřebovává, nebo uvolňuje teplo, jsou narušeny rovnovážné teplotní podmínky. Množství tepla potřebného k udržení izotermních podmínek je úměrné množství spotřebované elektrické energie. Měřenou veličinou je elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek [24].



Obrázek 16: DSC s výkonovou kompenzací [24]

3. CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části bakalářské práce je provedení literární rešerše zaměřené na shrnutí poznatků a vhodných postupů analýzy polypropylenu modifikovaného maleinanhydridem. V experimentální části je cílem ověřit nalezené analytické metody pro charakterizaci roubovaného PP-g-MA. Experimentálně budou realizovány analýzy homogenně a heterogenně modifikovaného PP pomocí volumetrických metod, ATR-FTIR, XPS. Vhodnost metod pro analýzu PP-g-MA bude ověřena sestavením kalibračních křivek směsí PP a MA se známou koncentrací MA. Na základě obdržených výsledků budou vybrány vhodné metody pro kvantitativní analýzu PP-g-MA, které poskytují přesné výsledky. Výsledkem bakalářské práce by měly být postupy analýz upravené na aktuálně dostupné moderní přístrojové vybavení. V závěru bude vybrána nejvhodnější metoda pro stanovení koncentrace MA v PP-g-MA roubovaného homogenní a heterogenní technikou.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie

Chemikálie	M _r	Koncentrace [%]	Dodavatel	R, S věty
Xylen – směs izomerů, p.a.	106,17	99	Lach-Ner	R 10-20/21-38 S 2-25-46
Aceton, čistý	58,08	99	Penta	R 11-36-66-67 S 2-9-16-26-46
Hydroxid draselný, p.a.	56,11	85	Penta	R 22-35 S (1/2)-26-37/39-45
Etanol	46,07	90–95	Lihovar Kojetín	R 11 S 2-7-16
Dihydrát kyseliny šťavelové, p.a.	126,07	99	Lach-Ner	R 21/22 S 2-24/25-46
Kyselina chlorovodíková, p.a.	36,45	35	Lach-Ner	R 34-37 S (1/2)-26-45
Isopropanol, čistý	60,10	99,5	Penta	R 11-36-67 S (2)-7-16-24/25-26
KBr, p.a.	119,00	>99,5	Fluka	R 20/21/22-36/37/38 S 22-26-36
Tabond 5007	–	–	Silon	–
Polypropylen	–	–	Unipetrol	–
Luperox 101	290,44	–	Sigma Aldrich	R 8-36/37/38-7-10-41- 68-38-2 S 7-17-36/37/39-26- 3/7-47-14-35
Maleinanhydrid	98,06	>99	Fluka	R 22-34-42/43 S 2-22-26-36/37/39-45

4.2. Použité přístroje a software

Mixér Brabender – objem komory 25 cm³

Laboratorní mlýnek RETSCH – síto 4 mm

Hydraulický lis – maximální stlačení silou 90 kN

Bruker Tensor 27 – spektrální rozsah 7500–370 cm⁻¹

Axis Ultra DLD spektrometr – Al K α (hv = 1486,7 eV) zdroj

OMNIC 9 – vyhodnocování spekter a integrace plochy pod píky

OPUS 6.5 – měření infračervených spekter

4.3. Metody radikálového roubování PP

4.3.1. Příprava homogenně roubovaných vzorků PP-g-MA v mixéru Brabender

Vzorky byly připraveny na mixéru Brabender s objemem komory 25 cm³ směsi. Byly připraveny dvě sady vzorků o dvou koncentracích roubovaného monomeru. Navážky byly vypočítány na 25 g směsi polymer : monomer : iniciátor v hmotnostním poměru 0,97 : 0,01 : 0,02 a 0,85 : 0,05 : 0,1. Přesné navážky jsou uvedeny v tabulce 6. Teplota komory byla nastavena na 210 °C a otáčky mixéru na 30 rpm. Doba plastifikace byla dvě min, následně byla přidána navážka MA v LDPE sáčku, doba rozpouštění MA v tavenině byla jedna min. Dále byl přidán iniciátor v LDPE sáčku a reakce probíhala po další 3 minuty. Po uplynutí reakční doby byl produkt odebrán z reakční komory a umístěn do LDPE sáčku.

Tabulka 6: Navážky PP, MA a Luperox 101 pro homogenní roubování

vzorek	Polypropylen [g]	Maleinanhydrid [g]	Luperox 101 [g]
HOM-MA1	24,25	0,25	0,5
HOM-MA2	21,25	1,25	2,5

4.3.2. Příprava heterogenně roubovaných vzorků PP-g-MA ve fluidním reaktoru

Navážka maleinanhydridu a dibenzoylperoxidu byla rozpuštěna v acetonu za laboratorní teploty. K roztoku acetonu byl za intenzivního míchání přidán polypropylen. Aceton ze směsi byl odstraněn na vakuové odparce a došlo k homogenizaci směsi. Následně byl prášek vložen do reaktoru a byly zapnuty přívod N₂, míchadlo a elektrický ohřev reaktoru. Termostat byl nastaven na 105 °C a doba reakce byla 60 min. Po ukončení reakce byl PP-g-MA vložen do LDPE sáčku. Přesné navážky použité pro přípravu reakční směsi jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Navážky PP, MA a DBP pro heterogenní roubování

vzorek	Polypropylen [g]	Maleinanhydrid [g]	Dibenzoylperoxid [g]
HET-MA1	80	0,4	0,04
HET-MA2	80	0,8	0,04

4.3.3. Přechištění vzorků PP-g-MA

Vzorek polymeru z homogenního roubování o hmotnosti 5,0 g byl rozpuštěn ve 250 ml vroucího xylenu. Horký roztok PP-g-MA byl za intenzivního míchání přikapán do 400 ml acetonu. Vzniklá sraženina byla odsáta na Büchnerově nálevce a promyta 70 ml acetonu. Maleovaný PP byl sušen na vzduchu po dobu 1 h a dále ve vakuové sušárně po dobu 24 h při teplotě 65°C do konstantní hmotnosti.

Polypropylen z heterogenního roubování o hmotnosti 5,0 g byl za varu v 250 ml destilované vody intenzivně míchán po dobu 30 min. Následně byl prášek přefiltrován přes Büchnerovu nálevku a promyt 100 ml destilované vody. Roubovaný PP byl sušen na vzduchu do konstantní hmotnosti.

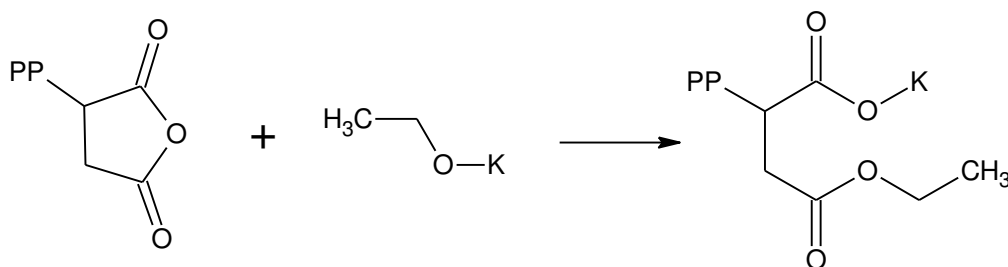
4.4. Příprava tenkých fólií pro XPS

Z přechištěného i nepřechištěného materiálu byly připraveny tenké fólie pro měření infračervených spekter. Přibližně 0,1 g vzorku bylo zahříváno na kovových destičkách pokrytými pečícím papírem po dobu 5 min při teplotě 205 °C. Následně byly kovové destičky vloženy do lisovací komory a byly vylišovány slabě transparentní fólie.

4.5. Metody stanovení koncentrace karboxylových skupin v roubovaném PP

4.5.1. Volumetrické stanovení koncentrace MA pomocí acidobazické titrace

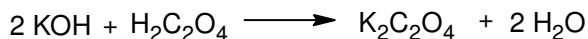
Titrační stanovení navázaného maleinanhydridu bylo prováděno podle postupu [6, 7, 8, 12] titrací horkého xylenu roztoku polymeru odměrným roztokem KOH v etanolu. 0,5 g maleovaného PP bylo rozpuštěno v 50 ml horkého xylenu. Ke xylenu roztoku polymeru bylo přidáno 0,1 ml destilované vody, za účelem otevření maleinanhydridového kruhu a následně byl roztok zahříván k varu po dobu 30 min pod zpětným chladičem. Poté byl horký roztok polymeru ochlazen na 80 °C a titrován roztokem KOH/EtOH o koncentraci 0,01 mol/dm³ na indikátor thymolovou modř (pH přechod 7,8 – 9,5). Po změně barvy ze žluté na modrou (stále 1 min) byl přidán 1 ml roztoku KOH/EtOH. Roztok byl zpětně titrován do žlutého zbarvení isopropanolickým roztokem HCl o koncentraci 0,01 mol/dm³. Spotřeba KOH na slepý vzorek byla vždy odečítána od spotřeb KOH na neznámé vzorky.



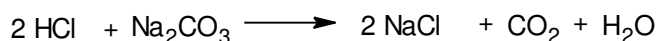
Obrázek 17: Schéma reakce titrace PP-g-MA odměrným roztokem KOH v etanolu

Heterogenně roubované vzorky byly titrovány ve vodném prostředí bez rozpuštění polymeru na indikátor thymolovou modř (pH přechod 7,8 – 9,5). 2 g PP-g-MA bylo ve 100 ml destilované vody za intenzivního míchání přivedeno k varu. Směs byla ochlazená na 70°C a titrována odměrným roztokem KOH/EtOH o koncentraci 0,01 mol/dm³ do modrého zbarvení. Byl přidán 1 ml KOH/EtOH a směs byla retitrována do žlutého zbarvení odměrným roztokem HCl/i-propanol o koncentraci 0,01 mol/dm³.

Přesná koncentrace etanolickeho roztoku KOH byla stanovena standardizací na odměrný roztok $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci 0,005 mol/l na indikátor thymolovou modř ze žlutého do slabě modrého zbarvení (pH přechod 7,8 – 9,5).



Standardizace isopropanolického roztoku HCl byla provedena na odměrný roztok Na_2CO_3 přesné koncentrace 0,005 mol/dm³ na indikátor thymolová modř z modrého do žlutého zbarvení (pH přechod 7,8 – 9,5). Standardizace odměrných roztoků byla prováděna s každým novým připraveným roztokem KOH, HCl a vždy po delším stání roztoků.



4.5.2. Ověření správnosti postupu acidobazické titrace

Byla sestavena kalibrační křivka závislosti spotřeby etanolickeho roztoku KOH na koncentraci anhydridu kyseliny maleinové, která sloužila k ověření funkčnosti metody. Křivka byla sestavena pro koncentrace maleinanhydridu 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2; 4 hm. %. Zvolené koncentrace byly vybrány záměrně, s ohledem jaká koncentrace maleinanhydridu se na PP naroubuje. K sestavení kalibrační křivky bylo naváženo přesné množství PP a MA viz tabulka 8.

Tabulka 8: Navážky MA a PP pro sestavení kalibračních křivek

c_{MA}		m_{MA} [mg]	m_{PP} [g]
[hm%]	[mol%]		
0,1	0,04	2	1,998
0,3	0,13	6	1,994
0,5	0,22	10	1,990
1,0	0,43	20	1,980
2,0	0,87	40	1,960
4,0	1,76	80	1,920

Navážky chemikálií podle tabulky 8 byly rozetřeny v achátové třecí misce a zhomogenizovány. K acidobazické titraci byl využit 1 g směsi PP a MA, který byl titrován podle kapitoly 4.5.1.

4.5.3. Infračervená spektroskopie metoda zeslabeného totálního odrazu (ATR-FTIR)

Všechna měření byla prováděna na spektrofotometru Bruker Tensor 27 metodou ATR (attenuated total reflectance). Měření bylo prováděno na jednodrazovém krystalu z technického diamantu, který je použitelný v nejvyšším rozsahu vlností (45 000–10 cm⁻¹). Krystal z technického diamantu není vhodný pro analýzu látek absorbujících v rozsahu vlností 2500–1900 cm⁻¹, který odpovídá vibraci trojných vazeb uhlíků v diamantu. Na spektrometru byla použita dvě nastavení: první s rozsahem vlností 4000–600 cm⁻¹, 32 skenů a rozlišení 4 cm⁻¹, druhé nastavení: rozsah vlností 2000–1000 cm⁻¹, 64 skenů a rozlišení 3 cm⁻¹. Byly proměřeny všechny vzorky PP-g-MA a před každým vzorkem bylo proměřeno pozadí, kterým je u ATR okolní vzduch. Ke kvantitativnímu stanovení MA v neznámém

vzorku byla použita spektra z druhého nastavení spektrometru (nižší rozsah vlnočtů, více skenů a vyšší rozlišení).

4.5.4. Sestrojení kalibrační křivky pro kvantitativní analýzu PP-g-MA pomocí FT-IR spektroskopie

Vzorky pro kalibrační křivku byly připraveny lisováním tenkých tabletek známého množství PP a MA s KBr na hydraulickém lisu. Křivka byla sestavena pro koncentrace maleinanhydridu 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2; 4 hm. %. Byla vylisována tabletka čistého KBr, která byla proměřena jako prostředí před každým vzorkem z kalibrační křivky. K lisování tabletek s KBr byl bromid draselný žíhán 10 min na elektrickém vařiči a následně vložen do exsikátoru. Bylo přesně naváženo 180 mg KBr a 20 mg směsi PP/MA se známými koncentracemi obou složek (přesné navážky jsou uvedeny v tabulce 8). Obě navážky byly rozetřeny v achátové třecí misce a homogenizovány. Následně na hydraulickém lisu byla směs stlačena na 65 kN a vylisována tabletka o tloušťce $0,53 \pm 0,02$ mm.

4.5.5. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS)

XPS analýza byla prováděna na přístroji Axis Ultra DLD spektrometr firmy Kratos Analytical Ltd.. Spektrometr je vybavený monochromatickým Al K α ($h\nu = 1468,7$ eV) zdrojem rentgenového záření (10 mA, 15 kV). Byla provedena analýza povrchu do hloubky 5–10 nm a byly detekovány všechny prvky kromě H a He na ploše 300×700 μm . Byly proměřovány dva druhy spekter s různým nastavením přístroje. První spektrum (O $_{1s}$ + C $_{1s}$) bylo sejmuto v rozsahu 0–1200 eV (pass energy 160 eV), ze kterého byla vyhodnocena procentuální koncentrace prvků ve vzorku. Druhé spektrum (C $_{1s}$) bylo proměřeno v rozsahu 274–300 eV (pass energy 15 eV). Obě měření probíhala za sníženého tlaku $2 \cdot 10^{-8}$ Pa. Výsledný posun v náboji sejmutého spektra byl kalibrován na vazebnou energii uhlíku C 1s 284,8 eV. Spektra byla následně zpracovávána v programu CasaXPS (verze 2.3.16).

4.6. Metody charakterizace polymeru

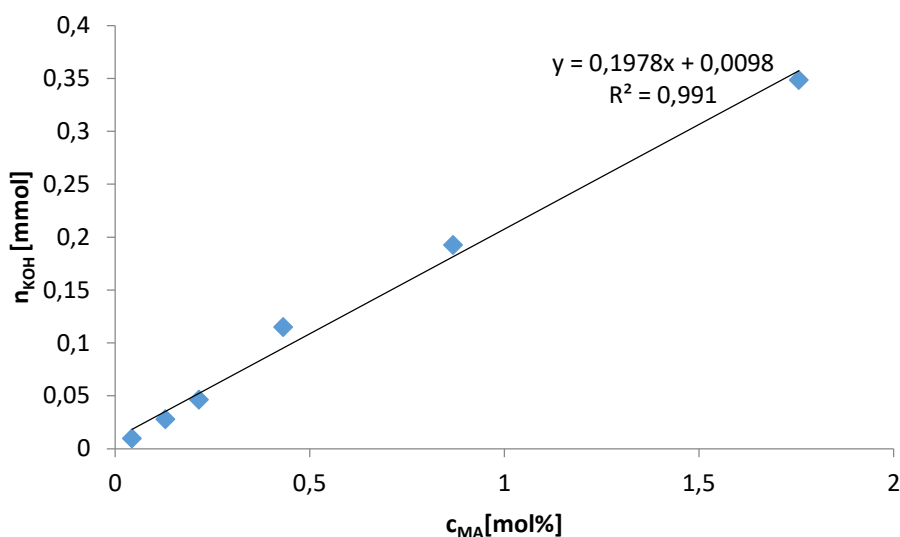
4.6.1. Stanovení indexu toku taveniny (MFI)

Hodnota MFI jednotlivých vzorků byla stanovena na přístroji Ceast Modular flow index podle normy ČSN EN ISO 1133. Teplota měření byla nastavena na 230 °C a bylo použito závaží o hmotnosti 2,16 kg. Do vyhřívané komory přístroje bylo nasypáno 5 g nepřečištěného vzorku. Doba plastifikace trvala 240 s, následně byl píst zatížen. Každých 10 s byla odseknuta část vzorku a zvážena na analytických vahách. MFI bylo vypočítáno podle rovnice 8.

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1. Stanovení koncentrace karboxylových skupin volumetrickou titrací

K modifikaci isotaktického polypropylenu byl použit anhydrid kyseliny maleinové. S ohledem na pK_{aI} a pK_{aII} kyseliny maleinové byly titrace prováděny do prvního stupně a titrována byla pouze jedna karboxylová skupina kyseliny maleinové. Horký xylénový roztok polymeru byl titrován roztokem KOH v etanolu na indikátor thymolová modř (pH přechod 7,8–9,5) ze žlutého do modrého zbarvení. Následně byl přidán přebytek KOH (1 ml) a roztok byl retitrován roztokem HCl v isopropanolu do žlutého zbarvení. Titrační metoda byla provedena podle [6, 7, 8, 12]. Dříve než byly stanovovány neznámé vzorky, byla sestavena kalibrační křivka spotřeby ethanolického roztoku KOH na známé koncentraci anhydridu ve směsi MA/PP (obr. 18). Kalibrační křivka je lineární s hodnotou spolehlivosti $R^2 > 0,99$. Zvolený pracovní postup je proto vhodný pro stanovení anhydridu kyseliny maleinové.



Obrázek 18: Kalibrační křivka spotřeby KOH na známém obsahu maleinanhydridu ve směsi MA/PP

Nejprve byl titračně stanoven čistý nemodifikovaný polypropylen, který sloužil jako slepý vzorek. Spotřeba na slepý vzorek byla u každého neznámého vzorku odečtena od spotřeby na neznámý vzorek. Následně byly stanoveny 4 nepřečištěné, 4 přečištěné vzorky polypropylenu modifikovaného maleinanhydridem. Dále byl stanoven obsah maleinanhydridu v jednom nepřečištěném a přečištěném vzorku komerčního modifikovaného polypropylenu Tabond 5007 (viz příloha 1). Všechny titrační stanovení byly prováděny 3×, z výsledků jednotlivých vyhodnocení byl udělán průměr a vypočítána odchylka. Pomocí rovnice 9 byla vypočítána koncentrace MA ve vzorku. Výsledky titračního stanovení jsou uvedeny v tabulce 9 a 10.

$$hm\% = \frac{(n_{KOH} - n_{HCl}) \cdot M_{MA}}{m} \cdot 100, \quad (9)$$

kde n_{KOH} je látkové množství KOH [mol], n_{HCl} je látkové množství HCl [mol], M_{MA} je molární hmotnost maleinanhydridu [g/mol], m je navážka modifikovaného PP [g].

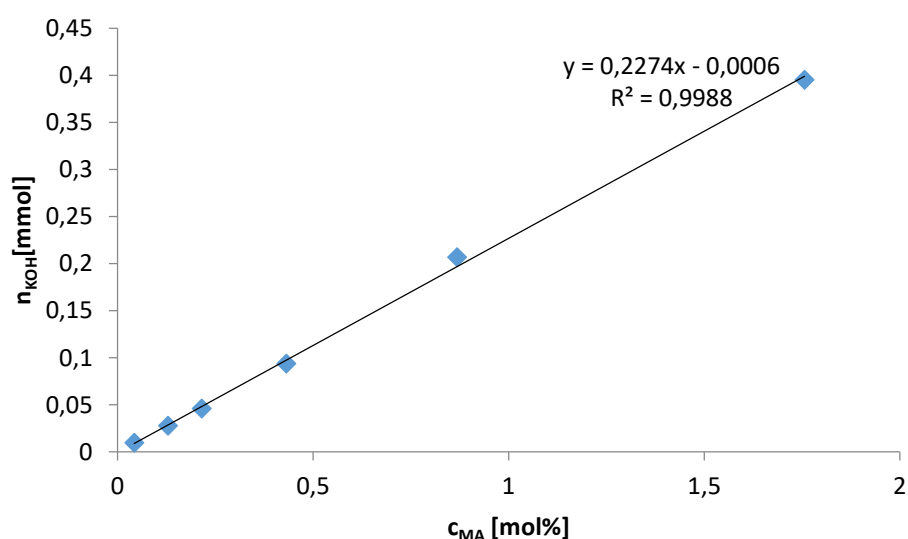
Tabulka 9: Vypočítané procentuální koncentrace maleinanhydridu v nepřečištěných vzorcích

Vzorek	$n_{\text{KOH}}[\text{mol}]$	$c_{\text{MA}}[\text{mol}\%]$	$c_{\text{MA}}[\text{hm}\%]$
HOM-MA1	$7,15 \cdot 10^{-5}$	$0,43 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,05$
HOM-MA2	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \pm 0,04$	$5,30 \pm 0,09$
HET-MA1	$7,59 \cdot 10^{-6}$	$0,03 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
HET-MA2	$5,51 \cdot 10^{-5}$	$0,24 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,02$
Tabond 5007	$7,43 \cdot 10^{-5}$	$0,47 \pm 0,02$	$1,10 \pm 0,04$

Tabulka 10: Vypočítané procentuální koncentrace maleinanhydridu v přečištěných vzorcích

vzorek	$n_{\text{KOH}}[\text{mol}]$	$c_{\text{MA}}[\text{mol}\%]$	$c_{\text{MA}}[\text{hm}\%]$
HOM-MA1	$4,31 \cdot 10^{-5}$	$0,24 \pm 0,01$	$0,55 \pm 0,02$
HOM-MA2	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \pm 0,03$	$3,83 \pm 0,08$
HET-MA1	$3,74 \cdot 10^{-6}$	$0,02 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$
HET-MA2	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$0,14 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$
Tabond 5007	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$0,19 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$

Heterogenně roubované vzorky byly titrovány ve vodném prostředí bez rozpuštění polypropylenu. Směs destilované vody a maleovaného PP byla přivedena k varu a intenzivně míchána. Následně byla směs ochlazená na 70°C, byly přidány dvě kapky thymolové modři (pH přechod 7,8–9,5) a směs byla titrována odměrným roztokem KOH/EtOH ze žlutého do modrého zbarvení. Byl přidán přebytek KOH/EtOH (1 ml) a modrý roztok byl retitrován odměrným roztokem HCl/i-propanol do žlutého zbarvení. Před stanovením neznámých vzorků byla sestavena kalibrační křivka, kvůli zjištění použitelnosti metody (obr. 19). Lineární závislost látkového množství KOH na obsahu MAH a hodnota koeficientu spolehlivosti $R^2 > 0,99$ indikuje, že metoda je použitelná pro stanovení zastoupení MA v neznámých vzorcích. Výsledky stanovení metodou heterogenní titrace jsou uvedeny v tabulce 11 a 12.



Obrázek 19: Kalibrační křivka heterogenní acidobazické titrace

Tabulka 11: Vypočítané koncentrace MA v nepřečištěných vzorcích

vzorek	$n_{\text{KOH}}[\text{mol}]$	$c_{\text{MA}}[\text{mol}\%]$	$c_{\text{MA}}[\text{hm}\%]$
HET-MA1	$1,56 \cdot 10^{-5}$	$0,03 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
HET-MA2	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$0,23 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,03$

Tabulka 12: Vypočítané procentuální koncentrace MA v přečištěných vzorcích

vzorek	$n_{\text{KOH}}[\text{mol}]$	$c_{\text{MA}}[\text{mol}\%]$	$c_{\text{MA}}[\text{hm}\%]$
HET-MA1	$8,49 \cdot 10^{-6}$	$0,02 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$
HET-MA2	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$0,13 \pm 0,01$	$0,31 \pm 0,01$

Při heterogenní titraci se maleinanhydrid roubuje na povrch PP prášku, a proto je titrace možná ve vodném prostředí bez nutnosti rozpouštění v organickém rozpouštědle. Obě metody titrací jsou použitelné pro práškový PP-g-MA a jsou vhodné pro stanovení koncentrace polárního monomeru na PP. Obě metody udávají nízkou chybu mezi jednotlivými stanoveními a výsledky obou metod jsou porovnatelné.

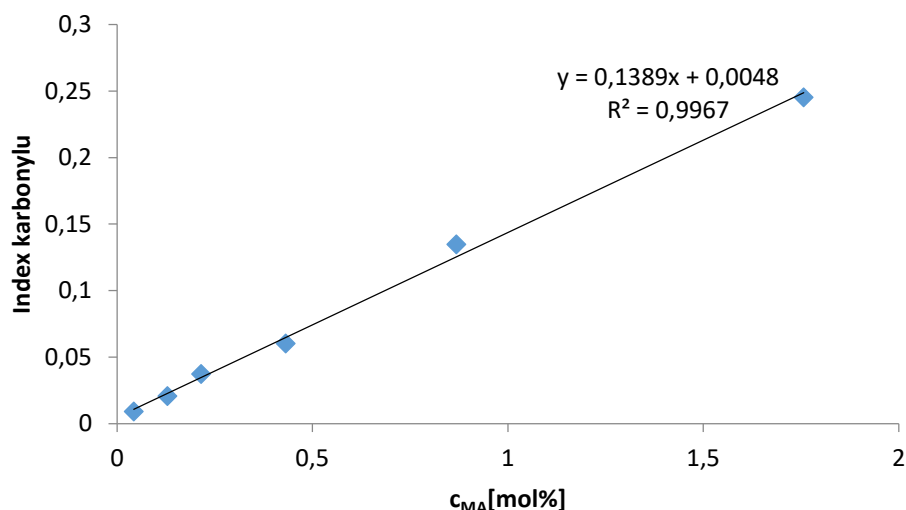
5.2. Stanovení koncentrace MA pomocí FT-IR spektroskopie metodou ATR

Z infračerveného spektra PP-g-MA byl vybrán absorpční pás vlnou 1785 cm^{-1} , který je charakteristický pro vibrace C=O skupin maleinanhydridu. Druhým absorpčním pás, který byl vybrán je při vlnou 1167 cm^{-1} , charakteristický pro vibrace CH_3 skupin v isotaktickém polypropylen. Oba absorpční pásy jsou dostatečně intenzivní a nezasahují do nich žádné jiné absorpční pásy. K vyjádření poměru zastoupení maleinanhydridu v polypropylen, byly dány do poměru plochy pod absorpčními pásy A_{1785} a A_{1167} tzv. index karbonylu (CI). Plochy pod píky byly vyhodnocovány v softwaru OMNIC 9 pomocí funkce integrace plochy. Ze závislosti poměru ploch pod vybranými píky byla sestavena kalibrační křivka pro maleovaný polypropylen (viz kapitola 4.5.4). Hodnoty indexu karbonylu byly dosazeny do rovnice kalibrační křivky a byla vypočítána koncentrace maleinanhydridu v neznámých vzorcích podle rovnice 10 a 11.

$$c_{\text{MA}}[\text{mol}\%] = \frac{\text{CI} - 0,0048}{0,1389}, \quad (10)$$

$$c_{\text{MA}}[\text{hm}\%] = \frac{\text{CI} - 0,0053}{0,0609}, \quad (11)$$

Kalibrační křivka (obr. 20) je lineární a hodnota spolehlivosti $R^2 > 0,99$ zaručuje použitelnost metody pro stanovení koncentrace MA v roubovaném PP. Nejvíce bodů kalibrační křivky je soustředěno v oblastech koncentrace nižší než 1 mol%, z důvodu předpokladu množství maleinanhydridu navázaného na PP. Vyšší koncentrace maleinanhydridu byly vybrány pro zvýraznění linearitu kalibrační křivky.



Obrázek 20: Kalibrační křivka závislosti indexu karbonylu na množství maleinanhydridu v mol%

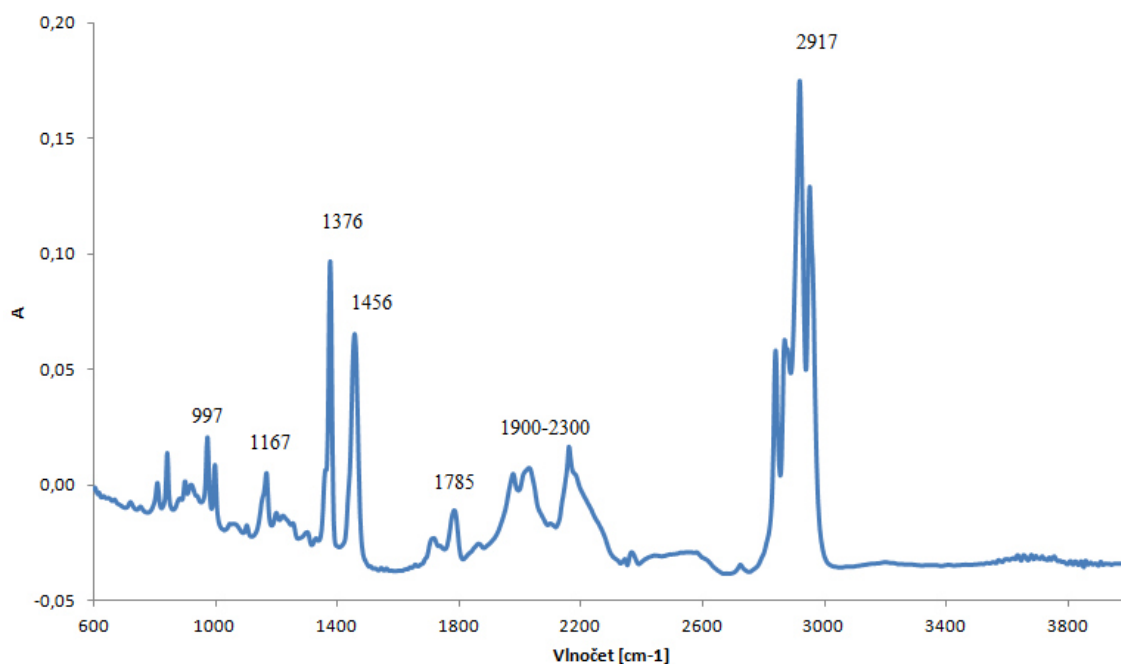
Následně byla sejmuta infračervená spektra nepřečištěných i přečištěných vzorků s neznámým množstvím maleinanhydridu. Z infračervených spekter byl vyhodnocen index karbonylu, který byl dosazen do rovnice kalibrační křivky, a bylo spočítáno procentuální zastoupení maleinanhydridu v neznámých vzorcích. Všechna spektra byla proměřována 3×, z výsledků jednotlivých vyhodnocení byl udělán průměr a vypočítána směrodatná odchylka. Výsledky kvantitativní analýzy pomocí ATR-FTIR spektroskopie jsou uvedeny v tabulce 13 a 14.

Tabulka 13: Vypočítaná koncentrace maleinanhydridu v nepřečištěných vzorcích stanovené ATR-FTIR

vzorek	Index karbonylu	c_{MA} [mol %]	c_{MA} [hm %]
HOM-MA1	0,0642	$0,43 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,03$
HOM-MA2	0,3308	$2,35 \pm 0,02$	$5,34 \pm 0,04$
HET-MA1	0,0115	$0,05 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
HET-MA2	0,0412	$0,26 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,03$
Tabond 5007	0,0686	$0,46 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,02$

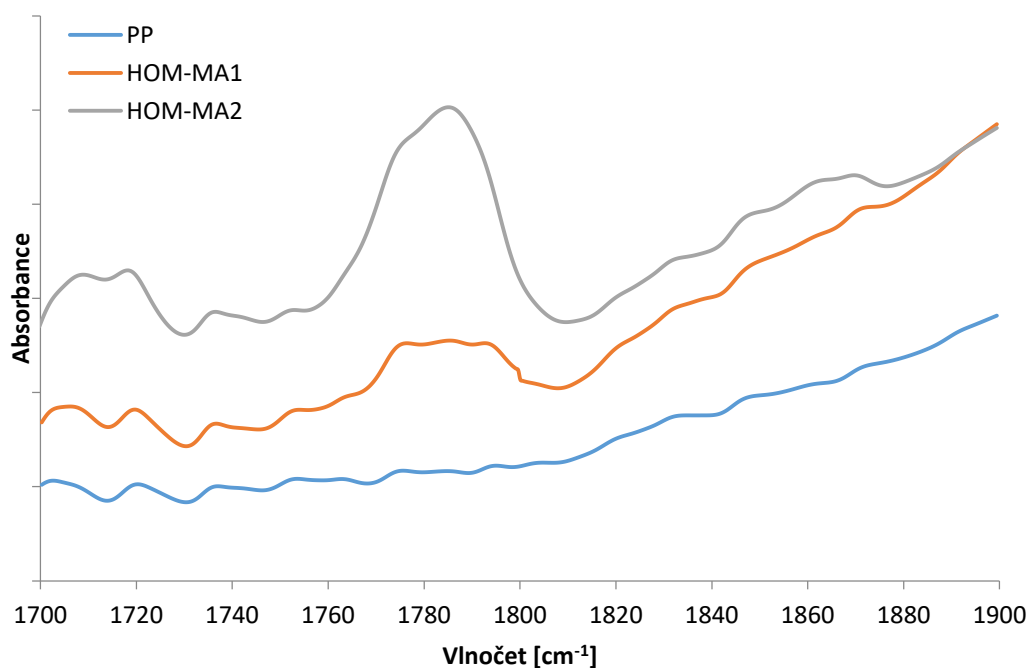
Tabulka 14: Vypočítaná koncentrace maleinanhydridu v přečištěných vzorcích stanovené ATR-FTIR

vzorek	Index karbonylu	c_{MA} [mol %]	c_{MA} [hm %]
HOM-MA1	0,0376	$0,24 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$
HOM-MA2	0,2410	$1,70 \pm 0,01$	$3,87 \pm 0,02$
HET-MA1	0,0096	$0,04 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$
HET-MA2	0,0271	$0,16 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,01$
Tabond 5007	0,0302	$0,18 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,02$

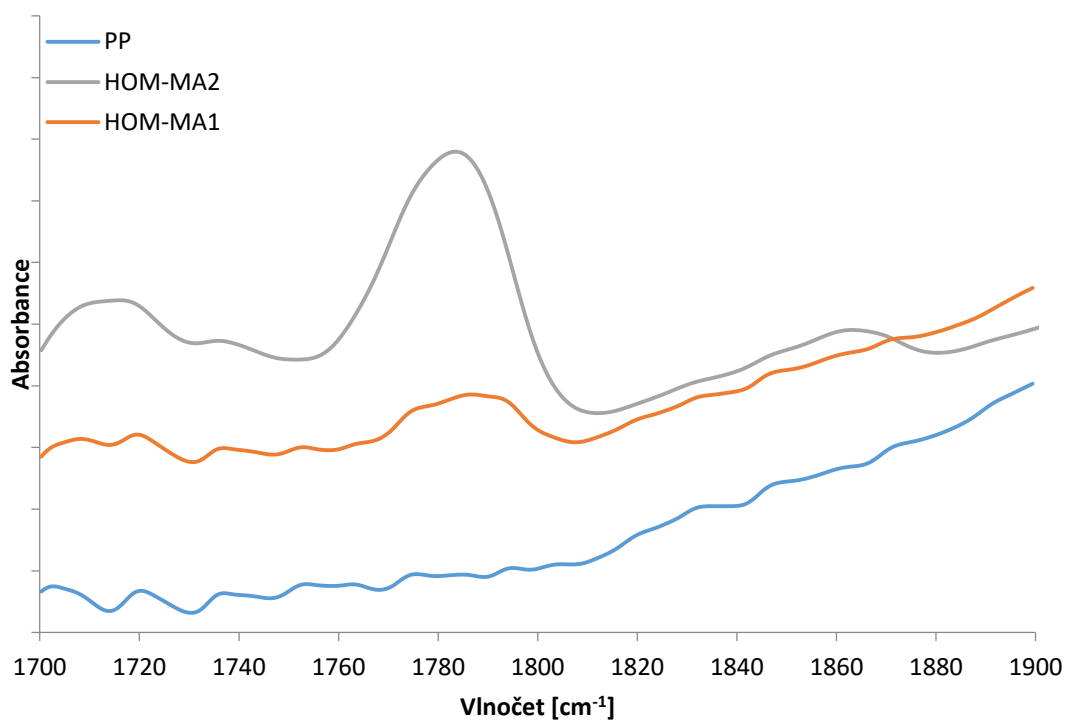


Obrázek 21: IR spektrum maleovaného PP s označením charakteristických vlnočtů (32 skenů, rozlišení 4 cm^{-1})

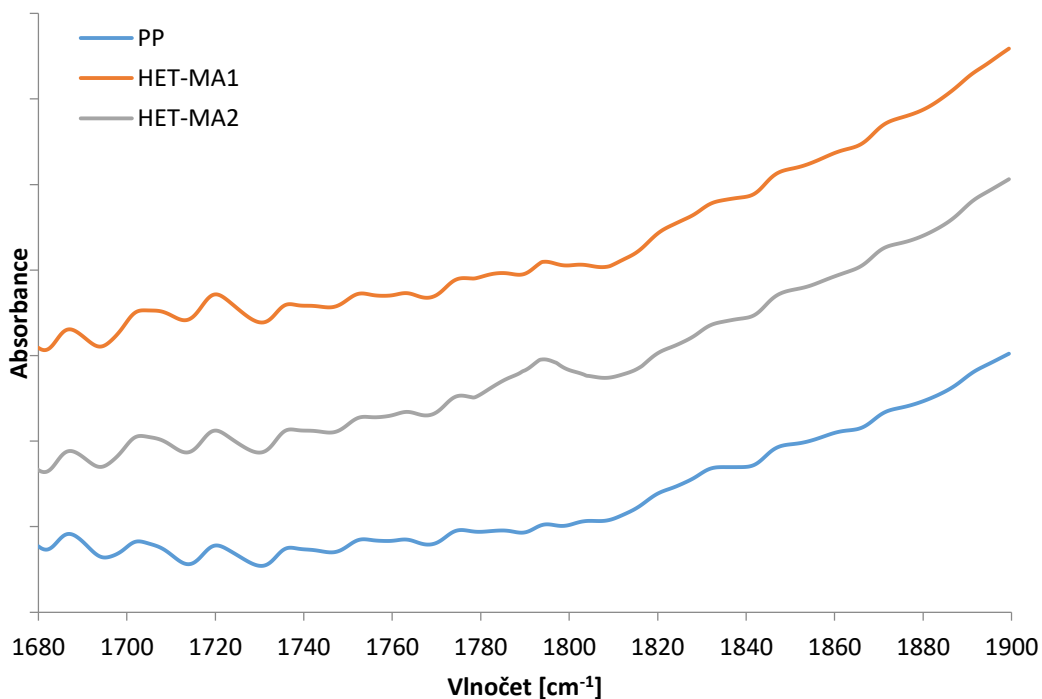
Na obr. 21 je vidět spektrum maleovaného PP v rozsahu vlnočtů $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Ve vybrané oblasti se nacházejí všechny důležité píky charakterizující PP-g-MA. Výrazný pík při vlnočtu 2917 cm^{-1} náleží stretching vibracím CH_2 skupin v PP. Příklad stanovení MA ve vzorku je pík při vlnočtu 1785 cm^{-1} , který je charakteristický pro stretching vibrace $\text{C}=\text{O}$ skupin v MA. Další výrazný pík je v absorpčním pásu vlnočtu 1456 cm^{-1} a je charakteristický pro bending vibrace CH_3 skupin. Absorpční pás vlnočtu 1376 cm^{-1} je přiřazen vibracím dvou skupin, první je bending vibrace CH_3 skupin a druhou je stretching vibrace skupiny $\text{C}-\text{C}$. Pík při vlnočtu 1167 cm^{-1} je způsoben rocking vibracemi CH_3 skupin. Poslední charakteristický pík je v absorpčním pásu vlnočtu 997 cm^{-1} , který je charakteristický pro bending vibrace CH_3 skupin a wagging vibracím CH_2 skupin. V rozsahu vlnočtů $2300\text{--}1900$ jsou vidět tři píky, které náleží vibracím trojných vazeb v krystalu z technického diamantu.



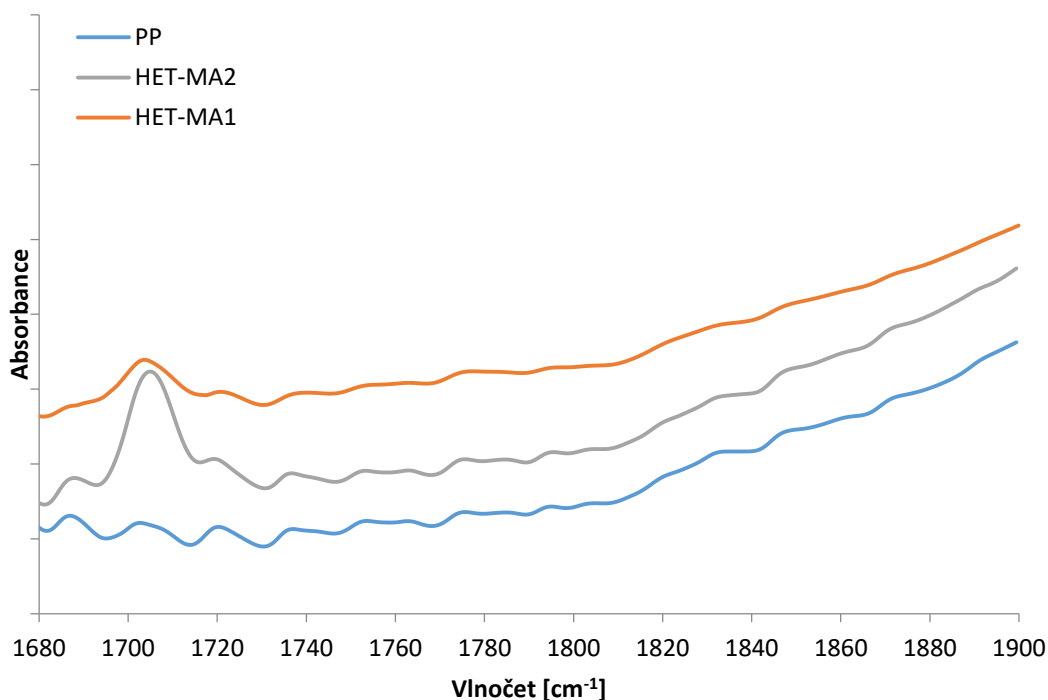
Obrázek 22: Píky vibrací $\text{C}=\text{O}$ skupin při vlnočtu 1785 cm^{-1} nepřечиštěného homogenně roubovaného a čistého PP



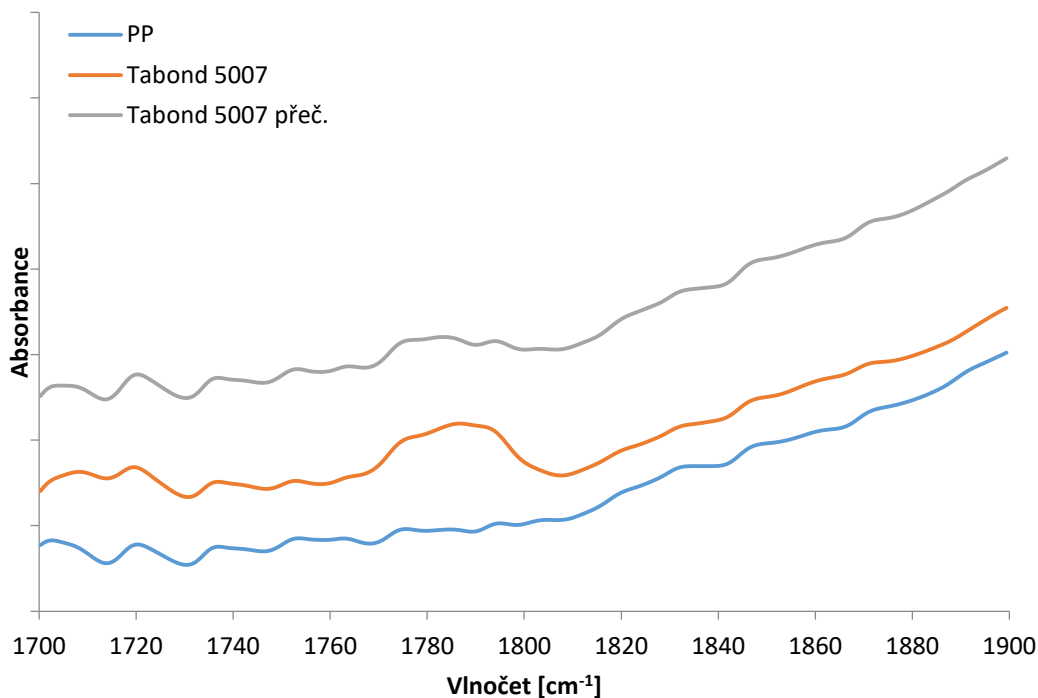
Obrázek 23: Píky charakteristické pro C=O skupiny při vlnočtu 1785 cm^{-1} přečištěného homogenně roubovaného a čistého PP



Obrázek 24: Infračervená spektra v rozsahu vlnočtů 1680–1900 cm^{-1} nepřečištěného heterogenně roubovaného a čistého PP



Obrázek 25: Infračervená spektra přečištěného heterogenně roubovaného a čistého PP



Obrázek 26: Píky v absorpčním pásu 1785 cm^{-1} charakteristické pro vibrace $\text{C}=\text{O}$ skupin nepřečištěného i přečištěného vzorku Tabond 5007 a čistého PP

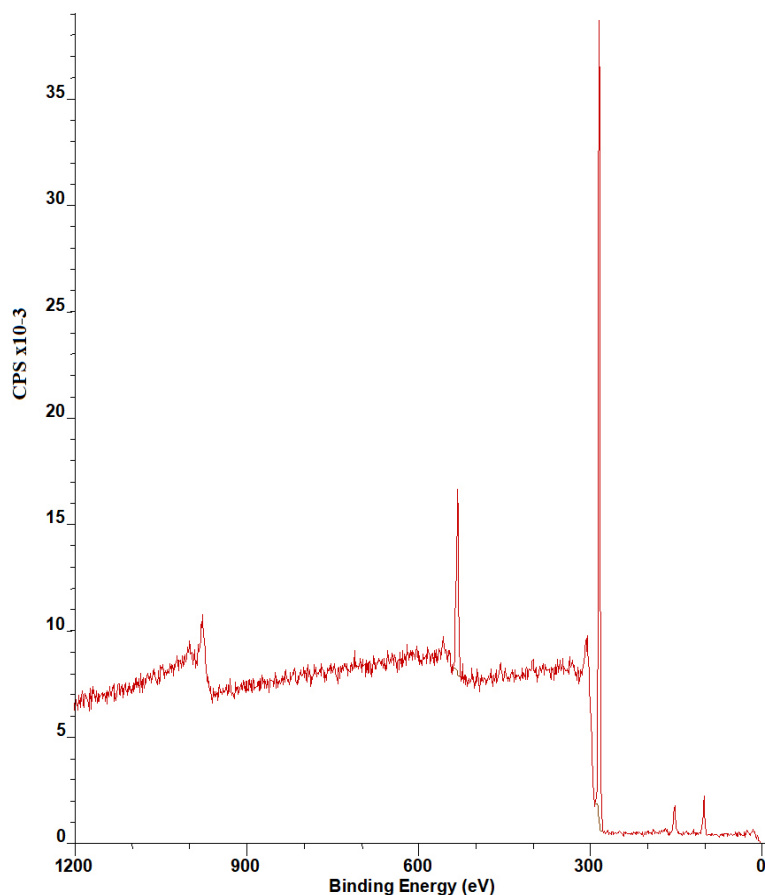
Pro formální správnost bylo měřítko absorbance v obr. 22–26 odstraněno. Na IR spektru přečištěných heterogenně roubovaných PP-g-MA (obr. 25) se objevil pík při vlnočtu 1708 cm^{-1} , který náleží vibracím dikarboxylových kyselin (viz tabulka 3). Je to způsobeno metodou přečištění vzorků (viz kapitola 4.3.3), kdy většina MA ve vzorku hydrolyzovala za vzniku kyseliny maleinové a jantarové.

Výsledky kvantitativního stanovení obsahu MA v homogenně roubovaném PP pomocí FT-IR spektroskopie jsou porovnatelné s titracemi a mezi výpočty jednotlivých stanovení je nízká

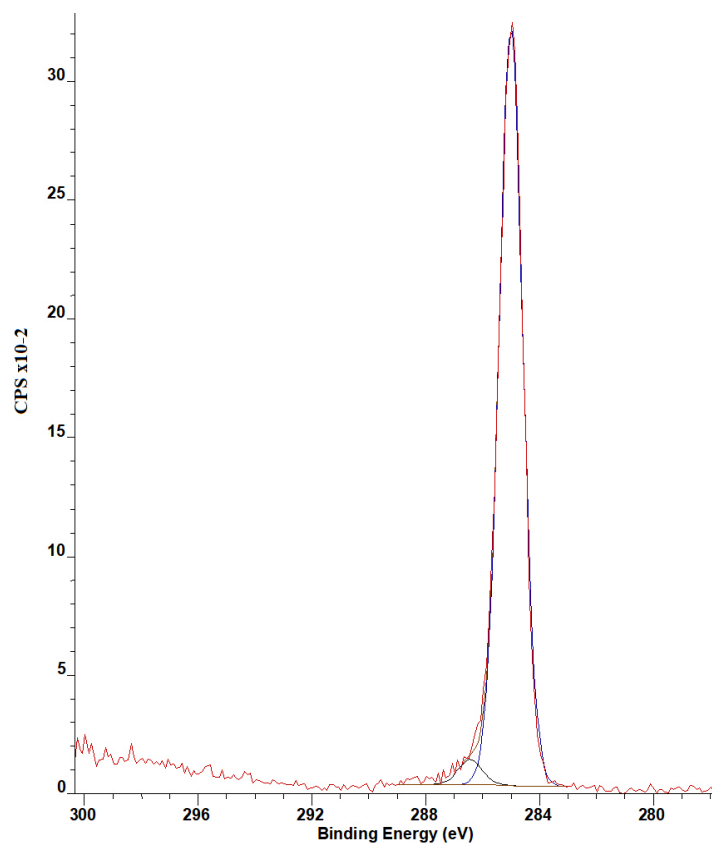
směrodatná odchylka. U stanovení MA v heterogenně roubovaném PP je vidět pozitivní chyba způsobená specifickým povrchem práškového PP a velmi nízkém obsahu MA ve vzorcích. Bylo by zapotřebí dalšího studia vlivu specifického povrchu na FT-IR spektroskopii metodou ATR pro získání informací o pozorované chybě. FT-IR – ATR je metoda vhodná pro získání kvalitativní informace o navázaném MA na heterogenně roubovaný PP. Pro heterogenní techniku roubování MA na PP prášek nemohu doporučit ATR jako metodu vhodnou pro kvantitativní analýzu.

5.3. Stanovení koncentrace polárního monomeru pomocí XPS

Podle postupu popsáným v kapitole 4.5.5 byly proměřovány C_{1s} a O_{1s} spektra, ze kterých byla vyhodnocena koncentrace MA. V O_{1s} spektrech se objevil pík při hodnotě vazebné energie 533 eV, který je charakteristický pro kyslík vázaný dvojnou vazbou v organických molekulách a pík při hodnotě vazebné energie 285 eV, odpovídající vazebné energii vazeb C–C (viz obr. 27). V C_{1s} spektrech se objevili dva píky. První pík je při hodnotě 285 eV a druhý nižší při hodnotě vazebné energie 286 eV, charakteristický pro C–O–C vazby v MA (viz obr. 28). Výsledky stanovení koncentrace MA ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce 15 a 16.



Obrázek 27: O_{1s} XPS spektrum maleovaného PP (přečištěný vzorek HOM-MA2)



Obrázek 28: C_{1s} XPS spektrum maleovaného PP (přečištěný vzorek HOM-MA2)

Tabulka 15: Výsledky stanovení koncentrace metodou XPS – vyhodnocení C_{1s} spekter a kompletních spekter nepřečištěných vzorků

vzorek	C_{1s}		$C_{1s}+O_{1s}$	
	C [%area]	O [%area]	C [at%]	O [at%]
HOM-MA1	98,2	1,8	95,21	4,79
HOM-MA2	98,4	1,6	97,02	2,98
HET-MA1	96,83	3,17	97,19	2,81
HET-MA2	97,59	2,41	96,62	3,38
Tabond 5007	98,49	1,51	93,1	6,9

Tabulka 16: Složení vzorku stanovené metodou XPS – přečištěné vzorky

vzorek	C_{1s}		$C_{1s}+O_{1s}$	
	C [%area]	O [%area]	C [at%]	O [at%]
HOM-MA1	98,61	1,39	94,54	5,46
HOM-MA2	96,74	3,26	91,99	8,01
HET-MA1	98,07	1,93	94,24	5,76
HET-MA2	97,62	2,38	94,77	5,23
Tabond 5007	99,35	0,65	95,66	4,34

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie je metoda analýzy povrchu a paprsek rentgenového záření proniká do hloubky 10 nm. Povrch připravené folie může být vlivem lisování a skladování kontaminován kyslíkem. Nejprve byly vzorky lisovány mezi teflonovými fóliemi, které kontaminovaly povrch vzorku fluorem, a ze spekter nemohla být vyhodnocena koncentrace MA ve vzorku. Následně byly tenké fólie vzorků připraveny podle postupu popsáným v kapitole 4.4. Výsledky stanovení jsou neporovnatelné s ostatními metodami a liší se o několik procent. Metodu XPS bych nemohl doporučit pro kvantitativní stanovení MA v roubovaném PP.

5.4. Index toku taveniny (MFI)

Index toku taveniny byl stanoven podle normy ČSN EN ISO 1133 a postupem popsáným v kapitole 4.5.1. Výsledky uvedené v tabulce 17 ukazují, že v homogenně roubovaných vzorcích docházelo více k β -štěpení PP řetězce než k roubování MA. Důvodem bylo použití vyšší koncentrace iniciátoru než MA k roubování (viz tabulka 6). MFI vzorku HOM-MA1 je porovnatelný s MFI komerčního PP-g-MA Tabond 5007. Heterogenně roubované vzorky mají nízké MFI, k této metodě roubování byla použita nízká koncentrace iniciátoru. U vzorku HET-MA1 docházelo k roubování a β -štěpení ve stejné míře, zatímco u vzorku HET-MA2 docházelo více k roubování maleinanhydridu, protože bylo použito více MA k roubování než iniciátoru (viz tabulka 7). B-štěpení má zásadní vliv na molekulovou hmotnost PP-g-MA, čím více k β -štěpení dochází, tím více je PP-g-MA degradovaný a MFI je tak vyšší. Ke stanovení MFI byly použity nepřečištěné vzorky, a proto je index toku ovlivněn obsahem nevázaného MA.

Tabulka 17: Index toku taveniny nepřečištěných vzorků

vzorek	MFI [g/10 min]
Polypropylen	13,0
HOM-MA1	139,9
HOM-MA2	188,7
HET-MA1	63,9
HET-MA2	18,7
Tabond 5007	127,1

6. ZÁVĚR

V teoretické části byly shrnuty analytické metody a postupy umožňující stanovení přesné koncentrace MA v modifikovaném PP. Dále byly popsány metody stanovení některých vlastností roubovaného PP. Byly vybrány metody stanovení teploty tání a skelného přechodu a indexu toku taveniny. Z teoretické části byly vybrány metody analýzy, kterými byly v experimentální části analyzovány vzorky s neznámou koncentrací MA.

V experimentální části byly ověřeny volumetrické metody sestavením kalibračních křivek. Pro obě metody titrací PP-g-MA byly kalibrační křivky závislosti spotřeby odměrného roztoku KOH na známé koncentraci MA lineární a acidobazická titrace byla použita ke stanovení koncentrace MA v modifikovaném PP. Volumetrické metody poskytují přesné výsledky a jsou vhodné pro kvantitativní analýzu. Odchylka mezi výsledky stanovení pomocí titrací v xylenovém roztoku rozpuštěného PP-g-MA a heterogenní titrací ve vodném prostředí je maximálně 5 %.

Byla ověřena použitelnost metody ATR–FTIR sestavením kalibrační křivky, která byla lineární a rovnice kalibrační křivky byla použita k výpočtu koncentrace MA v neznámých vzorcích. Odchylka výsledků metody ATR–FTIR od výsledků titračních metod homogenně modifikovaného PP je maximálně 5%. U heterogenně roubovaného PP HET-MA1 byla odchylka vypočtené koncentrace 30 % a u vzorku HET-MA2 10 % oproti acidobazické titraci.

Jako nejvhodnější analytická metoda pro homogenně modifikovaný PP se jeví ATR-FTIR, která je po správném sestavení a vyhodnocení kalibrační křivky velice rychlá a jednoduchá. Výsledky ATR–FTIR jsou porovnatelné s pracnými volumetrickými metodami. Pro heterogenně roubovaný PP se jako nejvhodnější metoda stanovení koncentrace MA v PP-g-MA osvědčila acidobazická titrace ve vodném prostředí, která je rychlá a poskytuje přesné výsledky. Jako nejméně vhodná analytická metoda se ukázala XPS, která poskytla výsledky neporovnatelné s ostatními metodami. Bylo by nutné se metodě XPS věnovat více a ověřit použitelnost metody sestavením kalibrační křivky pro PP-g-MA se známou koncentrací MA.

7. LITERATURA

- [1] Sclavons, M., P. Franquinet, V. Carlier, G. Verfaillie, I. Fallais, R. Legras, M. Laurent a F.C. Thyron. *Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, annd FTIR spectroscopy*. *Polymer*. 2000, 41(6), 1989–1999.
- [2] Güldoğan, Y., Eğri, S., Rzaev, Z. M. O. and Pişkin, E. *Comparison of maleic anhydride grafting onto powder and granular polypropylene in the melt by reactive extrusion*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004, 92(6), 3675-3684. DOI: 10.1002/app.20304. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.20304>
- [3] Sclavons, M., Carlier, V., De Roover, B., Franquinet, P., Devaux, J. and Legras, R. (1996), *The anhydride content of some commercial PP-g-MA: FTIR and titration*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 62: 1205–1210. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19961121)62:8<1205::AID-APP10>3.0.CO;2-6
- [4] SHI, Dean, Jinghui YANG, Zhanhai YAO, Yong WANG, Hongliang HUANG, Wu JING, Jinghua YIN a Giovanna COSTA. *Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting*. *Polymer*. 2001, 42(13), 5549-5557. DOI: 10.1016/S0032-3861(01)00069-6. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386101000696>
- [5] LOU, Jinfen, Zhu LUO a Yang LI. *The effect of epoxy and tetramethyl thiuram disulfide on melt-grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 133(22), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.43422. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.43422>
- [6] GAYLORD, Norman G. a Munmaya K. MISHRA. *Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides*. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*. 1983, 21(1), 23-30. DOI: 10.1002/pol.1983.130210104. ISSN 03606384. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1983.130210104>
- [7] BETTINI, S.H.P a J.A.M AGNELLI. *Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing*. *Polymer Testing*. 2000, 19(1), 3-15. DOI: 10.1016/S0142-9418(98)00066-X. ISSN 01429418. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294189800066X>
- [8] GHAEMY, Mousa; ROOHINA, Solaiman. *Grafting of maleic anhydride on polyethylene in a homogeneous medium in the presence of radical initiators*. *Iranian polymer journal*, 2003, 12.1: 21-29.
- [9] SCLAVONS, M., M. LAURENT, J. DEVAUX a V. CARLIER. *Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction*. *Polymer*. 2005, 46(19), 8062-8067. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.115. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386105009493>
- [10] A., Oromiehie, Ebadi-Dehaghani H. a Mirbagheri S. *Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism*. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2014, 5(2), 117-122. DOI: 10.7763/IJCEA.2014.V5.363. ISSN 20100221. Dostupné také z: <http://www.ijcea.org/index.php?m=content>
- [11] GRIGORYEVA, Olga P a József KARGER-KOCSIS. *Melt grafting of maleic anhydride onto an ethylene–propylene–diene terpolymer (EPDM)*. *European Polymer Journal*. 2000, 36(7), 1419-1429. DOI: 10.1016/S0014-3057(99)00205-0. ISSN 00143057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305799002050>

- [12] LI, Chaoqin, Yong ZHANG a Yinxi ZHANG. Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends. *Polymer Testing*. 2003, 22(2), 191-195. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00079-X. ISSN 01429418. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014294180200079X>
- [13] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [14] ŠIDO, J. Radikálové roubování PE/PP kopolymeru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 55 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [15] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul*. Brno: VUTIUM, 2003. ISBN 80-214-2127-4.
- [16] GÜNZLER, Helmut. a Alex. WILLIAMS. *Handbook of analytical techniques*. New York: Wiley-VCH, c2001. ISBN 35-273-0165-8.
- [17] BÁBOR, P.; MAŠEK, K. Metody povrchové a tenkovrstvové analýzy prvkového složení (XPS, AES, SIMS), difrakce elektronů. *Materials Structure*, 2011, roč. 2011, č. 18, s. 251-257. ISSN: 1211- 5894.
- [18] BETTINI, S. H. P., et al. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. I. Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on the reaction. *Journal of applied polymer science*, 1999, 74.2: 247-255.
- [19] MUÑOZ, Pablo Andres Riveros a Silvia Helena Prado BETTINI. Montmorillonite as support for peroxide in the melt grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, 133(42), -. DOI: 10.1002/app.44134. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.44134>
- [20] QIU, Wulin, Takashi ENDO a Takahiro HIROTSU. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. *European Polymer Journal*. 2005, 41(9), 1979-1984. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.03.016. ISSN 00143057. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705001400>
- [21] ZHANG, Li-Feng, Bao-Hua GUO a Zeng-Min ZHANG. Synthesis of multifunctional polypropylene via solid phase cografting and its grafting mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 84(5), 929-935. DOI: 10.1002/app.10121. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10121>
- [22] BETTINI, S. H. P. a J. A. M. AGNELLI. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 85(13), 2706-2717. DOI: 10.1002/app.10705. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10705>
- [23] HO, R.M., A.C. SU, C.H. WU a S.I. CHEN. Functionalization of polypropylene via melt mixing. *Polymer*. 1993, 34(15), 3264-3269. DOI: 10.1016/0032-3861(93)90400-5. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386193904005>
- [24] GALLAGHER, Patrick K. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [25] NASKAR, Amit K., S. K. DE a Anil K. BHOWMICK. Thermoplastic elastomeric composition based on maleic anhydride-grafted ground rubber tire. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, 84(2), 370-378. DOI: 10.1002/app.10348. ISSN 0021-8995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.10348>
- [26] KAZAYAWOKO, M., J. J. BALATINECZ, R. T. WOODHAMS a R. N. S. SODHI. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Lignocellulosic Materials Treated with Maleic Anhydride Grafted Polypropylenes. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 1998, 18(1), 1-26. DOI:

- 10.1080/02773819809350122. ISSN 0277-3813. Dostupné také z:
<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02773819809350122>
- [27] *Handbook of analytical techniques: Volume I-II*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, xiv, 559 s. ISBN 35-273-0165-8.
- [28] *Attenuated Total Reflection (ATR) Mode – Advantages for FT-IR Spectroscopy*. AZO Materials [online]. Sydney: AZoNetwork UK, 2012 [cit. 2017-04-11]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>
- [29] BARTOŠ, Martin. *Analytická chemie I*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2004. ISBN 80-719-4723-7.
- [30] SEPE, Michael. *Melt Flow Rate Testing–Part 1*. *Plastics Technology* [online]. 2013 [cit. 2017-05-10]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/columns/melt-flow-rate-testingpart-1>

8. SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

ATR-FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací metoda zeslabené reflektance
CI	Index karbonylu
DBP	Dibenzoylperoxid
EPDM	Etylen-propylen-dienový kaučuk
EtOH	Etanol
FF	Fenolftalein
GTR	Ground tyre rubber (kaučuk z pneumatik)
LDPE	Nízkohustnotní polyetylen
MA	Maleinanhydrid
MFI	Index toku taveniny
PP	Polypropylen
PP-g-MA	Maleovaný polypropylen
TBAOH	Tetrabutylamonium hydroxid
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

9. PŘÍLOHY

Příloha 1: Materiálový list komerčního produktu Tabond 5007 vyrobeného firmou Silon s.r.o v Plané nad Lužnicí



Adding more than value



TABOND 5007 COUPLING AGENT

TABOND 5007 is a chemically modified Polypropylene. Its functional groups improve considerably the bonding between polar polymers, metals and glass.

Characteristics:

- Strong adhesion to aminosilane treated glass, Nylon (PA), EVOH, PET, PBT, PC, steel and aluminium
- Adhesion durability
- Polyolefin like properties and processing
- Easy handling during compounding

Applications:

- Chemical coupling agent for Polypropylene composites, that are reinforced with glass fibres of inorganic fillers
- Compatibilizer for blends of PP with PA, PET or PBT
- Coextrusion of PP with PA, PET or PBT
- Additive for the recycling of polyolefins with polar polymers
- Bonding agent for pipes made of steel or aluminium coated with PP

Physical Properties:

Properties	Test method	Typical Value ¹⁾	Units
Melt Flow Rate	ISO 1133 190°C, 5.2 kg	36.0	g/10min
Density	ISO 1183-1	0.90	g/cm ³
Melting point	DSC	161.0	°C

¹⁾The above values are typical for this material, not standardized.

Appearance

Natural free-flowing pellets

Storage and handling

TABOND 5007 contains traces of non-bonded maleic anhydride, which is an irritating substance. The work place should have an effective ventilation system. Please pay attention to the instruction in the safety data sheet.

Packaging:

TABOND 5007 is supplied in 25 kg bags.